ELEKTROLYTISCHE OXYDATION ORGANISCHER SCHWEFELVERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

WALTER WENK

AUS BASEL

BASEL
BUCHDRUCKEREI FROBENIUS A.-G.
1912

ELEKTROLYTISCHE OXYDATION ORGANISCHER SCHWEFELVERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

WALTER WENK

AUS BASEL

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL
BUCHDRUCKEREI FROBENIUS A.-G.
1912

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 5. Juli 1912.

Prof. Dr. Rud. Fueter
Dekan.

Meinem lieben Vater in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546706_0084

Vorliegende Arbeit wurde in der Anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer und Vorgesetzten, Herrn Professor Dr. Fr. Fichter, für die bewährten Ratschläge, die er mir im Laufe der Arbeit erteilte, herzlich zu danken.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Äthylrhodanid . . . . . 14—16

1. Als einziges Oxydationsprodukt entsteht Äthansulfonsäure.

II. Isäthionsäure . . . . . 17—18

2. Die Elektrolyse führt zu Sulfoessigsäure.

III. Thioharnstoff . . . . . 19—27

3. Nach genau der berechneten Strommenge wird das Formamidindisulfid erhalten, das als Nitrat identifiziert wurde.
4. Bei bestimmter Konzentration der Lösung scheidet sich in schwefelsaurer Lösung das Formamidindisulfidsulfat aus.
5. In Bromwasserstofflösung bildet sich bei grosser Konzentration das Formamidindisulfiddibromid.
6. Harnstoff wird in saurer Lösung durch den elektrischen Strom in CO_2 und NH_3 zerlegt.

V. Äthylsulfid . . . . . 28—30

7. In salzsaurer Lösung wird das Äthylsulfid bei der berechneten Strommenge zu Äthylsulfoxyd oxydiert.
8. Die Oxydation von Äthylsulfid zu Äthylsulfon gibt nur wenig Sulfon.
9. Äthylsulfoxyd wird mit einem Stromüberschuss mit guter Ausbeute zu Äthylsulfon oxydiert.

V. Ortho-Nitrobenzylsulfid . . . . . 31—39

10. Bei möglichst niedriger Temperatur und einer Strommenge, die ungefähr dem Anderthalbfachen der berechneten entspricht, erhält man das o-Nitrobenzylsulfoxyd.
11. Bei hoher Temperatur (100 °) und doppelter Strommenge entsteht das o-Nitrobenzyldisulfoxyd.
12. In salpetersaurer Lösung mit Tonzelle wird intermediär gebildetes o-Nitrobenzylsulfoxyd zum o-Nitrobenzaldehyd oxydiert
13. o-Nitrobenzylsulfoxyd mit Salzsäure gekocht wird in o-Nitrobenzylsulfid, o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzyldisulfid gespalten.

VI. Para-Nitrobenzylsulfid . . . . . 40—46

14. p-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Ammoniumsulfidlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, gibt p-Nitrobenzylsulfid.

Seite

15. Bei geringer Stromdichte und der berechneten Strommenge wird p-Nitrobenzylsulfid zu p-Nitrobenzylsulfoxyd oxidiert.
16. Bei gleicher Stromdichte, aber zunehmender Strommenge, bildet sich das o-Chlor-p-Nitrobenzylsulfoxyd.

VII. Para-Acetamino-amidobenzylsulfid . . . . . 47—49

17. Bei der elektrolytischen Oxydation tritt Verseifung ein.

VIII. Acetonäthylmercaptol . . . . . 50—59

18. Acetonätylmercaptol liefert mit Mercurinitrat ein komplexes Salz, das Acetonäthylmercaptolmercurinitrat.
19. Ebenso mit Mercurichlorid das Acetonäthylmercaptolmercurichlorid.
20. In wasserhaltiger Lösung wird die Molekel gespalten, und es entsteht Aceton und Äthansulfonsäure.
21. Bei Wasserausschluss geht die Oxydation nur bis zum Di-Äthylthionyl-2,2-propan.
22. Sulfonal kann elektrochemisch nicht zu Äthansulfonsäure oxydiert werden.

IX. β-Trithioacetaldehyd . . . . . 60—64

23. Bei Gegenwart von Wasser wird der Aldehyd gespalten in Äthandisulfonsäure, Essigsäure und Schwefelsäure.
24. Bei Wasserausschluss geht die Oxydation nur bis zu einem Sulfoxyd.

X. Phenyläthylsulfid . . . . . 65—67

25. Phenyläthylsulfid kann elektrolytisch nur zu Benzolsulfonsäure oxydiert werden.

XI. Phenyldisulfid . . . . . 68—70

26. Als einziges Oxydationsprodukt entsteht Benzolsulfonsäure.

Einleitung.

Fr. Fichter und *Ph. Sjöstedt*[1]) haben an einigen Beispielen gezeigt, dass bei organischen Schwefelverbindungen mit widerstandsfähigen Kohlenwasserstoffresten die elektrolytische Oxydation eher Aussicht auf Erfolg bietet als bei rein organischen Stoffen. Dass ihre Annahme richtig ist werden auch die nachstehenden elektrolytischen Oxydationsversuche zeigen.

I. So hat sich die bekannte Oxydation von Alkylrhodaniden zu Alkylsulfonsäuren am *Äthylrhodanid* elektrochemisch mit guten Resultaten durchführen lassen.

II. Bei der *Isäthionsäure* verläuft die elektrolytische Oxydation der primären Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe ganz gut, wahrscheinlich infolge des wirksamen Schutzes, den die Sulfogruppe auf den Kohlenwasserstoffrest ausübt.

III. Ebenfalls ohne Schwierigkeit wird die erste Oxydationsstufe beim *Thioharnstoff* erhalten. Es ist dies das Formamidindisulfid, aus dem das bisher unbekannte Sulfat dargestellt werden kann. Dies erlaubte mir die von den Autoren verschieden aufgefasste Wirkung des Sauerstoffs und der Halogene auf Grund der elektrochemischen Versuche näher zu erkennen und die als Dischwefelharnstoffdihalogenide beschriebenen Stoffe als Salze des Formamidindisulfides mit Halogenwasserstoffsäuren zu charakterisieren.

Der Harnstoff, der als nächst höheres Oxydationsprodukt entstehen sollte wird nicht erhalten, da der Schwefel der Formamidindisulfidsalze durch die zerstörende Wirkung des elektrischen Stromes ausgeschieden und so die Molekel des

[1]) B. **43.** 3422 (1910). Fr. Fichter und Ph. Sjöstedt.

Schutzes durch den Schwefel entblösst wird. Deshalb erhält man nur Spalt- und Zerfallprodukte des Harnstoffs.

IV. Eine Gruppe für sich bilden die von *Ph. Sjöstedt* und von mir untersuchten *Sulfide.* Man kann hier folgende Einteilung vornehmen:

A. Symmetrische Sulfide, die eine Oxydation zum Sulfoxyd und zum Sulfon erlauben.

1. Beim *Äthylsulfid* geht die Oxydation zu Äthylsulfoxyd glatt, zu Äthylsulfon benützt man jedoch am besten bereits dargestelltes Sulfoxyd, da die Oxydation vom Sulfid zum Sulfon in *einer* Operation keine günstigen Resultate liefert.

$$(C_2H_5)_2S \rightarrow (C_2H_5)_2SO \rightarrow (C_2H_5)_2SO_2$$

2. *Ph. Sjöstedt* konnte beim *Phenylsulfid* das Phenylsulfoxyd nur in geringer Ausbeute erhalten, da die Oxydation direkt zu dem äusserst beständigen Sulfon führte.

$$(C_6H_5)_2S \rightarrow (C_6H_5)_2SO \rightarrow (C_6H_5)_2SO_2$$

B. Symmetrische Sulfide, die nur eine Oxydation zu Sulfoxyd erlauben, bei der weiteren Oxydation einer Spaltung unterliegen.

1. Das *Benzylsulfid* hat ebenfalls *Ph. Sjöstedt* zum Benzylsulfoxyd oxydiert. Die Reaktion geht aber nur gut in Mischungen von Salzsäure und Eisessig bei Vermeidung eines Stromüberschusses; die Temperatur muss möglichst niedrig gehalten werden. Bei Stromüberschuss zerfällt die Molekel unter Bildung von Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzylsulfinsäure oder Benzylsulfonsäure. Wird in Mischungen von Sauerstoffsäuren und Eisessig oxydiert, so tritt die gleiche Spaltung ein, da dadurch die Oxydationskraft an der Anode erhöht wird. In schwefelsaurer Lösung hat *Sjöstedt* den Benzylalkohol indirekt nachgewiesen, nämlich durch die Bildung von Tribenzylsulfiniumsulfat; in Phosphorsäure-Eisessig-Mischung konnte er Benzaldehyd direkt nachweisen; die Sulfin- oder Sulfonsäure ist unzweifelhaft auch in der Lösung, obschon er sie daraus nicht hat isolieren können.

Bei höherer Temperatur gestaltet sich die Reaktion viel komplizierter, da das Sulfoxyd unter dem Einfluss der Salz-

säure eine Spaltung erleidet, wobei unter anderem auch Benzyldisulfid entsteht, das aber zu Disulfoxyd oxydiert wird.

2. $(o—NO_2—C_6H_4—CH_2)_2S \rightarrow (o—NO_2—C_6H_4—CH_2)_2SO$

Dieses o-*Nitrobenzylsulfid* gibt bei der Oxydation in Salzsäure-Eisessig-Mischung gleich wie das Benzylsulfid bei niedriger Temperatur das o-Nitrobenzylsulfoxyd, bei hoher Temperatur wird das entstandene Sulfoxyd auch gespalten, wobei hier das o-Nitrobenzyldisulfoxyd erhalten wird. In Salpetersäure-Eisessig-Mischung wird neben Sulfoxydbildung auch bei niedriger Temperatur die Molekel teilweise gespalten, und es ist ein leichtes, den o-Nitrobenzaldehyd in der Lösung nachzuweisen. Gleich verläuft die Reaktion in phosphorsaurer Lösung.

3. Das *p-Nitrobenzylsulfid* ist gegen die elektrochemische Oxydation beständiger, es lässt sich nur in geringem Masse zu p-Nitrobenzylsulfoxyd oxydieren. Stromüberschuss führt hier zu keiner Spaltung, sondern zu Substitution des Chlors in den Kern unter Bildung eines Nitrochlorbenzylsulfoxydes.

Bei den nitrierten Benzylsulfiden ist es also auch nicht möglich Sulfone zu erhalten, und es ist wichtig zu wissen, dass Benzylsulfid durch rein chemische Oxydationsmittel (z. B. Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisessig[1]) nur bis zum Benzylsulfoxyd oxydiert werden kann; einzig Kaliumpermanganat ist im Stande Sulfon zu liefern, aber auch dies geschieht nur dann, wenn vom Sulfoxyd ausgegangen wird.[2])

C. Sulfide, die nur bei Wasserausschluss eine Oxydation zu den entsprechenden Sulfoxyden gestatten, bei Gegenwart von Wasser aber einer Spaltung unterliegen.

1a. *Acetonäthylmercaptol* kann bei Wasserausschluss zum Di-Äthylthionyl-2,2-propan oxydiert werden. Die Darstellung dieses Körpers ist bisher auf chemischem Wege noch nicht gelungen.

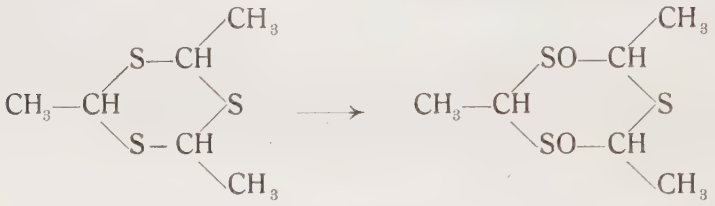
[1]) O. Hinsberg. B. **41.** 2836 (1908).

[2]) R. Otto und R. Lüders. B. **13.** 1284 (1880).

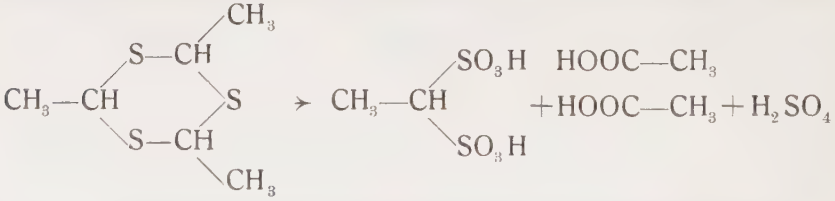
1b. Bei Gegenwart von Wasser wird es nach folgender Gleichung gespalten:

Ob in diesem Falle zuerst eine Addition der Salzsäure an das Sulfoxyd nach *Th. P. Hilditch*[1]) stattfindet und dieses Produkt seinerseits einer Umlagerung anheimfällt ist nicht sicher. Auf jedenfall konnte bei Anwesenheit von Wasser nie Di-Äthylthionyl-2,2-propan isoliert werden.

2a. Ganz gleich verhält es sich beim *β-Trithioacetaldehyd;* denn bei Wasserausschluss gelangt man hier zu einem Trimethyltrimethylendisulfoxydsulfid nach der Gleichung:



2b. Bei Gegenwart von Wasser wird die Molekel gespalten in Äthandisulfonsäure, Essigsäure und Schwefelsäure nach:



D. Unsymmetrische Sulfide, die auch bei Ausschluss von Wasser gespalten werden.

Das *Phenyläthylsulfid* ist der einzige Körper dieser Klasse der untersucht wurde. Es entstand sowohl in wasserhaltiger als auch in wasserfreier Lösung stets Benzolsulfonsäure.

[1]) Th. P. Hilditch, B. **44.** 3583 (1911).

E. Disulfide.

1. *Ph. Sjöstedt* hat das *Benzyldisulfid* elektrochemisch oxydiert und dabei quantitativ das Benzyldisulfoxyd erhalten.

$$C_6H_5-CH_2\ S\ S\ CH_2\ C_6H_5 \rightarrow C_6H_5\ CH_2-S_2O_2\ CH_2-C_6H_5$$

2. Anders verhält es sich beim *Phenyldisulfid,* bei dem kein Sulfoxyd erhalten werden kann, da die Molekel bei Gegenwart von Wasser gespalten wird nach der Formel:

$$C_6H_5-S-S-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-SO_3H+HO_3S-C_6H_5$$

In wasserfreier Lösung wird das Phenyldisulfid gar nicht angegriffen.

I. Elektrolytische Oxydation von Äthylrhodanid.

Die Alkylrhodanide werden durch Oxydationsmittel in Sulfonsäuren übergeführt nach der Gleichung:

$$R-SCN+3O+2H_2O=R-SO_3H+CO_2+NH_3$$

So stellte schon *Muspratt*[1]) die Äthansulfonsäure durch Oxydation von Äthylrhodanid mit konz. Salpetersäure dar.

Der elektrolytischen Oxydation stellt sich in diesem Fall nicht die geringste Schwierigkeit entgegen. Ein kleiner Stromüberschuss genügt, um alles Äthylrhodanid zu oxydieren; ein grosser Stromüberschuss hingegen hat keine zerstörende Wirkung auf die Äthansulfonsäure.

Elektrolyse 1.

Die zu oxydierende Lösung besteht aus 10 gr Äthylrhodanid, 100 cm^3 Eisessig und 20 cm^3 konz. Salzsäure. Berechnet für die Oxydation bis zur Sulfonsäure sind 1108 Amp.-Minuten; angewandt wurden 1140 Amp.-Minuten. Die Anode besteht aus einem Platindrahtnetz von 50 cm^2 Oberfläche, die Kathode aus einem Platinstreifen. Die Stromdichte spielt keine Rolle; ein Diaphragma ist unnötig. Die Temperatur wurde mittelst Eiskühlung von aussen auf 15^0—20^0 gehalten.

Kurz nach Beginn beobachtet man eine Kohlendioxydentwicklung, die erst nach Beendigung der Oxydation aufhört. Die Bläschen treten nicht nur in der unmittelbaren Umgebung

[1]) Muspratt. Ann. **65.** 258 (1848).

der Anode, sondern verteilt im ganzen Elektrolyten auf, weil das Kohlendioxyd sich löst und erst allmählich entweicht. Die oxydierte Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft zur Vertreibung der Salzsäure und des Eisessigs. Es bleibt ein zerfliesslicher Syrup zurück (das Ammoniumsalz der C_2H_5-SO_3H), der mit Bariumcarbonat behandelt wird bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung. Nun extrahiert man mit Wasser, in welchem das äthansulfonsaure Barium sehr leicht löslich ist, dampft ein und fällt in der Wärme mit Alkohol, wodurch 11,2 gr des weissen schön krystallisierten Barium-Salzes[1]) erhalten werden von der Formel:

$$\begin{matrix} C_2H_5 - SO_3 \\ C_2H_5 - SO_3 \end{matrix} \Big\rangle Ba + 2H_2O$$

Da dieses Salz leicht verwittert, wird es nur 1 Tag an der Luft getrocknet.

Analyse.

I. 0,4424 gr Ba-Salz verlieren bei 200° 0,0380 gr H_2O

II. 0,2360 gr Ba-Salz gaben 0,1409 gr $BaSO_4$

	Gefunden	Berechnet
Ba	35,13 %	35,08 %
H_2O	8,58 %	9,20 %

Die Ausbeute an kristallisiertem reinem Bariumsalz betrug fast genau 50 % der berechneten, was aber der grossen Löslichkeit des Salzes zur Last gelegt werden muss.

Um die Äthansulfonsäure noch sicherer zu charakterisieren, wurde das Bariumsalz über das Natriumsalz in das *Äthansulfochlorid* verwandelt und aus diesem durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung das *Äthansulfamid* dargestellt, das nach der Trennung von mitentstandenem Ammoniumchlorid aus ätherischer Lösung durch Zusatz von Petroläther in Form schöner weisser Nadeln von Sm 58° erhalten werden kann.

[1]) Friedrich Mayer. B. **23.** 908 (1890).

Schwefelbestimmung im Aethansulfamid

$C_2H_5 — SO_2 — NH_2$

0,2566 gr Sulfamid gaben 0,5465 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
S 29,26 %	29,38 %

II. Elektrolytische Oxydation von Isäthionsäure.

Alkohole werden chemisch und elektrochemisch unter geeigneten Bedingungen zu Carbonsäuren oxydiert. Die Isäthionsäure enthält die Gruppe der primären Alkohole kombiniert mit der Sulfogruppe, welche namentlich gegenüber elektrochemischer Oxydation der Molekel grosse Beständigkeit verleiht. Bei Anwendung von Chromtrioxyd erhielt *F. Carl*[1]) als Oxydationsprodukt aus Isäthionsäure die Sulfoessigsäure.

$$CH_2 . OH - CH_2 - SO_3H + 2O = \begin{matrix} SO_3H \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

Die elektrochemische Oxydation verläuft genau gleich wie die rein chemische, unter ausschliesslicher Bildung von Sulfoessigsäure beim Oxydieren in salzsaurer Lösung. Da man aber auf elektrolytischem Wege oft Zwischenprodukte erhalten kann, die bei dem brutalen rein chemischen Verfahren nicht isolierbar sind, so war es nicht ausgeschlossen, dass sich der Aldehyd $HO_3S—CH_2—CHO$ bilden würde. In Anlehnung an die Untersuchungen von *K. Stutz*[2]) über die Oxydation von Äthylalkohol in Ammoncarbonatlösung, die zu Acetamidinnitrat führt, wäre es dann vielleicht möglich gewesen, über den der Aldehydsulfonsäure entsprechenden Aldehydammoniak

$$HO_3S - CH_2 - C\begin{matrix} H \\ OH \\ NH_2 \end{matrix}$$

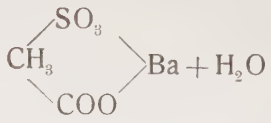
zu einem sulfurierten Acetamidin zu gelangen.

[1]) F. Carl. B. **14.** 64 (1881).
[2]) K. Stutz. Diss. Basel 1911. S. 50.

Aber auch beim Arbeiten in Ammoncarbonatlösung konnte ich nur Sulfoessigsäure als Oxydationsprodukt nachweisen.

Elektrolyse 2.

Bei gleichen Versuchsanordnungen wie bei Elektrolyse 1 werden 6 gr 50 prozentige käufliche Isäthionsäure und 25 cm^3 2n Salzsäure mit 360 Amp.-Minuten oxydiert (berechnet für die Bildung von Sulfoessigsäure 153 Amp.-Minuten). Die erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Cl' Reaktion eingeengt, mit Bariumcarbonat in der Hitze neutralisiert und die zurückbleibende Masse mit heissem Wasser extrahiert. Diese wässrige Lösung wird abermals eingeengt und in der Wärme das sulfoessigsaure Barium mit Alkohol gefällt. Erhalten wurden 6 gr Ba-Salz, was einer Ausbeute von 86% entspricht.

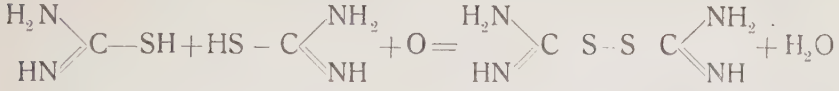
Bariumbestimmung im 

0,2610 gr Ba-Salz gaben 0,2065 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
Ba 46,79 %	46,81 %

III. Elektrolytische Oxydation von Thioharnstoff.

Wenn man Thioharnstoff in saurer Lösung mit mässig starken Oxydationsmitteln behandelt, so erhält man die Salze einer eigentümlichen, unter Austritt eines Atoms H aus dem Thioharnstoff entstandenen Base, deren Bildung durch das Schema



unter Annahme einer tautomeren Form des Thioharnstoffs wiedergegeben werden kann.

So gewann *L. Storch*[1]) mit Wasserstoffsuperoxyd und mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salpetersäure das Nitrat der von ihm als «Carbaminoimidodisulfid» bezeichneten Base, das durch seine Schwerlöslichkeit und durch seine Zersetzlichkeit charakterisiert ist. Es ist in wässriger Lösung nur in der Kälte beständig, auch in festem Zustande hält es sich nur kurze Zeit und zersetzt sich unter Aushauchen von Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur mit Heftigkeit. Die wässrige Lösung scheidet beim Stehen, auf Zusatz von Alkalien, und selbst mit Natriumacetat rasch Schwefel ab. Das Nitrat hat auch *Richard Maly*[2]) in Händen gehabt, der ausserdem das schwerlösliche Oxalat darstellte. *Mc. Govan*[3]) hat aus Thioharnstoff mit der berechneten Menge Halogen salzartige Stoffe erhalten, die er als «Dischwefelharnstoffdichlorid-dibro-

[1]) L. Storch. Monatshefte für Chemie **11.** 452 (1890).
[2]) R. Maly „ „ „ **11.** 277 (1890).
[3]) Mc. Govan. Journ. chem. Soc. 1886. I. 190.
„ „ „ „ 1887. I. 378.
„ B. **19.** R. 245.
„ B. **20.** R. 421.

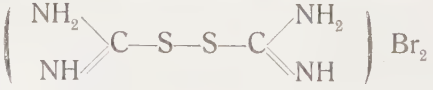
mid-dijodid» etc. beschrieben hat; das Dibromid wird aber durch überschüssiges Brom zu Harnstoff oxydiert.

S. Hector[1]) zeigte, dass Thioharnstoff in warmer, saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zu Ammoniak, Schwefel, Schwefelsäure und Kohlendioxyd oxydiert wird, während Allylthioharnstoff ein dem obigen Disulfid entsprechendes Salz gibt. *R. Maly*[2]) fand, dass zwar in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat die Salze des Disulfides sich bilden, dass aber in kalter neutraler Lösung Harnstoff entsteht.

Weder in den Originalarbeiten noch in den Handbüchern der organischen Chemie ist der enge Zusammenhang zwischen dem «Dischwefelharnstoffdibromid» etc. und dem «Carbamino-imidodisulfidnitrat» etc. genügend betont worden. Ich möchte vorschlagen, um diesem Zusammenhang Ausdruck zu geben, die allen diesen Salzen zu Grunde liegende Base in Anlehnung an *S. Hector's* Nomenklatur «Formamidindisulfid» zu nennen, und dementsprechend die Salze als «Formamidindisulfiddibromid», «Formamidindisulfidnitrat» u. s. w. zu bezeichnen.

Die elektrolytische Oxydation in saurer Lösung liefert nun unter allen Umständen als primäres Produkt Formamidindisulfidsalze. Arbeitet man in salzsaurer oder in schwefelsaurer Lösung, so kann man aus dem Elektrolyten nach Einleiten der berechneten Strommenge durch Zusatz von Kaliumnitrat Formamidindisulfidnitrat ausfällen. Arbeitet man dagegen in schwefelsaurer Lösung bei grosser Konzentration, so fällt direkt das bisher unbekannte Formamidindisulfidsulfat aus:

Arbeitet man endlich in bromwasserstoffsaurer konz. Lösung, so lässt sich das etwas leichter lösliche Formamidindisulfiddibromid *Mc. Govan's* in ziemlich guter Ausbeute isolieren.



[1]) S. Hector. Ber. **25.** 153 (1892).
[2]) R. Maly. Ber. **23.** R. 649 (1890).

In allen diesen Fällen ist die Anwendung eines Diaphragmas zum mindesten vorteilhaft, wenn nicht unentbehrlich, da das Formamidindisulfidsalz an der Kathode eine Zersetzung unter Schwefelwasserstoffentwicklung erleidet.

Die weitere elektrochemische Oxydation des Formamidindisulfidsalzes in saurer Lösung wäre auf Grund der Auffassungen von *Maly* und *Mc Govan* so zu erwarten, dass bei Gegenwart von Sauerstoffsäuren durch den Sauerstoff, bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren durch das Halogen eine Bildung von Cyanamid und Schwefelsäure erfolgt, etwa nach der Gleichung:

$$CSN_2H_4 + 8Br + 4H_2O = CN_2H_2 + H_2SO_4 + 8Br$$

resp.

$$CSN_2H_4 + 4O = CN_2H_2 + H_2SO_4$$

wobei sekundär aus dem Cyanamid durch Wasseranlagerung unter der Einwirkung der Säuren Harnstoff entstehen müsste:

$$C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + H_2O = CO\,.\,(NH_2)_2$$

Zweifellos verläuft auch die Reaktion beim weiteren Oxydieren in salzsaurer, bromwasserstoffsaurer und schwefelsaurer Lösung nach der angegebenen Richtung, allein es tritt nun eine neue Schwierigkeit auf, die darin liegt, dass Harnstoff anodisch sehr leicht zerstört wird. Schon *K. Stutz*[1]) hat darauf hingewiesen, wie leicht Harnstoff in ammoniakalischer Lösung an der Anode zerstört wird. In saurer Lösung scheint diese Reaktion noch viel energischer zu verlaufen, wie die unten angeführten Versuche beweisen. Man kann also bei der elektrochemischen Oxydation des Thioharnstoffs in saurer Lösung nur entweder Salze des Formamidindisulfides oder die letzten Spaltprodukte der Harnstoffzerstörung fassen, nämlich Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelsäure, nicht aber Harnstoff selbst.

Arbeitet man in ammoniakalischer Lösung, in welcher nach den Untersuchungen von *K. Stutz* die Harnstoffoxydation um-

[1]) K. Stutz. Diss. Basel 1911.

so weniger Platz greift, je konzentrierter die Lösung an Ammoniak ist, so erhält man neben Sulfat Polymerisationsprodukte des Cyanamids, welche beweisen, dass wenigstens unter diesen Umständen die Reaktion an der Etappe Cyanamid-Harnstoff aufgehalten werden kann. Von einer glatten Bildung von Cyanamid ist aber nicht die Rede.

Elektrolytische Oxydation in salzsaurer Lösung.

Elektrolyse 3.

3 gr Thioharnstoff werden in 90 cm^3 Wasser gelöst und mit 20 cm^3 konz. Salzsäure versetzt. Als Anode dient ein Platindrahtnetz von 50 cm^2 Oberfläche, als Kathode ein Platinstreifen; elektrolysiert wird bei einer Temperatur von 2° mit einer Stromdichte von 0,02 Amp./cm^2. Hat man für Formamidindisulfid das zweifache der berechneten Strommenge eingeleitet, so unterbricht man den Versuch, gibt zu der Lösung eine gesättigte Kaliumnitratlösung zu und filtriert das sich rasch abscheidende Formamidindisulfidnitrat ab. Aus 3 gr Thioharnstoff wurden so 3,7 gr Nitrat erhalten. Da das Salz sehr unbeständig ist, so wurde es rasch zwischen Filtrierpapier abgepresst und zweieinhalb Stunden im Vacuumexsikkator getrocknet.

Analyse des Nitrats $C_2H_6N_4S_2 . 2HNO_3$

I. 0,1390 gr Nitrat gaben 0,2350 gr $BaSO_4$

II. 0,2697 gr Nitrat brauchten 20,06 cm^3 $\frac{n}{10}$ NaOH

	Gefunden	Berechnet
S	23,21 %	23,22 %
HNO_3	48,13 %	45,62 %

NB. Die Nitratbestimmung stimmt nicht, weil immer noch etwas HNO_3 an den Kristallen haftet.

Bei gleicher Versuchsanordnung verläuft in schwefelsaurer Lösung die Oxydation in gleicher Weise.

Da bei Versuchen einer Oxydation bis zu Harnstoff unter Anwendung grösserer Strommengen die Bildung von Schwefel-

wasserstoff beobachtet wurde, so habe ich untersucht, wann und wo derselbe auftritt. Zu diesem Zwecke wurde ein Versuch zunächst ohne Diaphragma bis zur Bildung von Formamidindisulfid in der Lösung durchgeführt, dann wurden Anodenraum und Kathodenraum durch eine Tonzelle geschieden und die entwickelten Gase getrennt aufgefangen und untersucht. Sowie nun der Strom wieder geschlossen und die Elektrolyse fortgesetzt wurde, konnte an der Anode Kohlendioxyd, an der *Kathode* Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Es ist also nur bei getrennten Räumen möglich zu oxydieren, sonst wird das Disulfid einfach an der Kathode reduziert und zerstört. Als nun ein Versuch mit Diaphragma angesetzt wurde, und eine zur Bildung von Harnstoff ausreichende Strommenge durchgeleitet wurde, schied sich im Anodenraum Schwefel ab, und der intermediär entstehende Harnstoff wurde sehr rasch unter dem Einflusse des Stromes in Kohlendioxyd und Ammoniak zerlegt.

Elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Diaphragma.

Elektrolyse 4.

Im Anodenraum befindet sich eine Lösung von 3 gr Thioharnstoff in 35 cm^2 2n H_2SO_4, die also sehr viel weniger Wasser auf die gleiche Menge Thioharnstoff enthält als die Ansätze bei Elektrolyse 3; im Kathodenraum verdünnte Schwefelsäure. Als Anode dient ein Platindrahtnetz, die Stromdichte beträgt 0.01 Amp./cm^2, die Strommenge 63,5 Amp.-Minuten = 1 Farad auf 1 Mol. CSN_2H_4.

Während der Elektrolyse scheiden sich am Diaphragma weisse Kristalle als harte Kruste ab. Es ist dies das bisher unbekannte Formamidindisulfidsulfat, das an der rauhen Oberfläche der Tonzelle zu kristallisieren beginnt und das aus seiner Lösung noch vollständig mit Alkohol gefällt werden kann. Aus 3 gr Thioharnstoff erhält man so 4,7 gr statt der berechneten 4,9 gr Formamidindisulfidsulfat. In kaltem Wasser

ist das Salz ziemlich leicht löslich, unlöslich dagegen in organischen Lösungsmitteln; in heissem Wasser zerfällt es unter Abscheidung von Schwefel. Mit Mercurinitrat gibt es keinen Niederschlag wie Thioharnstoff; es verpufft mit Heftigkeit beim Berühren mit einem glühenden Draht, gleich wie das Nitrat, ist aber in reinem Zustande viel beständiger als jenes. Zur Reinigung löst man das Sulfat in verd. Schwefelsäure und fällt es mit Alkohol in feinen weissen Kriställchen aus.

Analyse des Formamidindisulfidsulfates.

$C_2H_6N_4S_2 \cdot H_2SO_4$

I. Gesamtschwefel: 0,2638 gr Sulfat gaben 0,7450 gr $BaSO_4$
II. Sulfatschwefel: 0,6891 gr „ „ 0,6531 gr „

	Gefunden	Berechnet
I. Gesamtschwefel	38,80 %	38,74 %
II. Sulfatschwefel	13,02 %	13,31 %

NB. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels übergiesst man die abgewogene Menge mit konz. Salpetersäure und erwärmt.

Zur Untersuchung der weiteren Oxydation des Thioharnstoffes in schwefelsaurer Lösung ging ich nicht vom Thioharnstoff selbst, sondern vom Formamidindisulfidsulfat aus, weil ja auch bei der Oxydation von Sulfiden zu Sulfonen das beste Resultat erzielt wird bei Verwendung des reinen Sulfoxydes. Aber der erwartete Harnstoff wurde nicht erhalten, da dieser unter den angewandten Bedingungen selbst zerstört wird, wie folgende Versuche zeigen.

Elektrolyse 5.

Eine Lösung von 1 gr Harnstoff in 70 cm^2 Wasser und 5 cm^2 2n H_2SO_4 wurde bei einer Stromdichte von 0.01 Amp./cm^2 mit Platindrahtnetzanode und Platinblechkathode oxydiert. Aus der erhaltenen Lösung wurde die Schwefelsäure mit Bariumnitrat entfernt und das Filtrat eingedampft. Nach dem Extrahieren der zurückgebliebenen Masse mit Alkohol und nach dem Abdampfen desselben wurde der Rückstand in wässriger Lösung mit Mercurinitratlösung titriert. Es zeigte sich,

dass nur noch 0,35 gr Harnstoff unzerstört zurückgeblieben waren.

Elektrolyse 6.

Ich arbeitete unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch 5, nur mit dem Unterschiede, dass der Harnstoff in 75 cm^3 2n H_2SO_4 gelöst wurde. Beim Einleiten des Stromes bemerkt man eine anhaltende Gasentwicklung, die auch beim Unterbrechen des Stromes fortdauert; das Gas liess sich leicht als Kohlendioxyd identifizieren. Nach Einleiten der gleichen Strommenge wie beim obigen Versuche und nach gleicher Aufarbeitung der Lösung konnten mittelst Titration noch 0,07 gr Harnstoff festgestellt werden. Es hat sich also gezeigt, dass bei zunehmendem Säuregehalt, auch die Zerstörung des Harnstoffs zunimmt.

Formamidindisulfidsulfat an Bleisuperoxydanoden oxydiert, führte auch zur Zerstörung des Harnstoffs. Es konnten aber doch Spuren desselben nachgewiesen werden.

Elektrolytische Oxydation in bromwasserstoffsaurer Lösung.

Elektrolyse 7.

Der Anolyt bestand aus einer Mischung von 10 cm^3 Wasser, 20 cm^3 50%ger Bromwasserstoffsäure und 3 gr Thioharnstoff; als Anode diente ein Platindrahtnetz. Im Kathodenraum befand sich eine Kaliumbromidlösung. Die Anodenstromdichte betrug 0.08 Amp./cm^2, die Strommenge entsprach 1 Farad auf 1 Mol. Thioharnstoff.

Im Verlaufe der Elektrolyse schieden sich an der Wandung der Tonzelle weisse Kristalle aus, die sich nach und nach vermehrten. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden sie abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Zum Trocknen lässt man sie an der Luft liegen, denn im Exsikkator verlieren sie rasch Brom. Aus 3 gr Thioharnstoff wurden so 2,5 gr statt

der berechneten 6,15 gr Formamidindisulfidibromid erhalten vom Sm 177°. Das Produkt ist identisch mit dem Dibromid, das *Mc. Govan* durch Oxydation von Thioharnstoff mit der berechneten Menge Brom erhielt. Die geringe Ausbeute erklärt sich durch die verhältnismässig grössere Löslichkeit des Dibromids gegenüber dem Sulfat.

Wird Thioharnstoff in konzentrierter Lösung von Bromwasserstoff weiter oxydiert, unter Anwendung der für die Bildung von Harnstoff berechneten Strommenge, so kristallisiert zuerst das Dibromid aus, das sich aber wieder löst, indem gleichzeitig an der Anode freies Brom auftritt. Nach Analogie mit den Versuchen von *Mc. Govan* hätte sich Harnstoff bilden sollen; aber entweder war noch Thioharnstoff vorhanden oder bei grossem Bromüberschusse überhaupt kein dem Harnstoff nahe stehender Körper, sondern nur noch einfache Spaltprodukte, NH_3, SO_4 und CO_2.

Da also in saurer Lösung die Oxydation von Thioharnstoff zu Harnstoff nicht gelungen war, wurde noch untersucht, ob die Reaktion in alkalischer Lösung durchführbar ist.

Elektrolytische Oxydation in ammoniakalischer Lösung.

Elektrolyse 8.

3 gr Thioharnstoff werden in ammoniakalischer Ammonnitratlösung gelöst und mit der für die Bildung von Harnstoff und Schwefelsäure berechneten Strommenge oxydiert. Als Anode dient ein Platindrahtnetz, als Kathode eine Bleischlange (mit Wasserkühlung). Gleich nach Beginn der Elektrolyse fängt die Lösung an sich zu trüben, indem offenbar Formamidindisulfidsalze entstehen und unter Schwefelabscheidung zerfallen; doch ist die Menge des Schwefels unbedeutend, der Hauptanteil wurde in der Lösung nach Beendigung der elektrolytischen Oxydation als Sulfation nachgewiesen. Diese Lösung wurde dann mit Bariumcarbonat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Nach dem Einengen desselben

bleibt eine gallertartige Masse zurück, die vermutlich im wesentlichen aus Polymerisationsprodukten des Cyanamids besteht. Harnstoff konnte mit Mercurinitrat nicht nachgewiesen werden; hingegen war noch unangegriffener Thioharnstoff vorhanden.

IV. Elektrolytische Oxydation von Äthylsulfid.

Das Äthylsulfid, $C_2H_5 - S - C_2H_5$, eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 92° — 93° ist schon von *A. Saytzeff*[1]) mit Salpetersäure zum Äthylsulfoxyd und zum Äthylsulfon oxydiert worden. In neuester Zeit sind die beiden Oxydationsprodukte nebeneinander von *R. Pummerer*[2]) mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd erhalten worden; *Pummerer* hat das Äthylsulfoxyd durch Destillation im Vacuum gereinigt und durch die Darstellung eines Oxoniumsalzes charakterisiert.

Die Produkte der elektrolytischen Oxydation des Äthylsulfids sind die gleichen wie diejenigen der chemischen Oxydation nämlich:

a) Das Äthylsulfoxyd, $C_2H_5 - SO - C_2H_5$. Es bildet eine dicke Flüssigkeit, die unter 11 mm Druck bei 87° siedet, beim Sieden unter gewöhnlichem Druck sich zersetzt und in der Kälte erstarrt.

b) Das Äthylsulfon, $C_2H_5 - SO_2 - C_2H_5$, das in weissen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 70° aus Wasser kristallisiert und mit Wasserdampf etwas flüchtig ist.

Die Versuche haben gezeigt, dass am besten bei Gegenwart von Salzsäure in essigsaurer Lösung oxydiert wird, und zwar mit einem geringen Stromüberschuss. Die Stromdichte hat innerhalb weiter Grenzen keinen Einfluss auf das Ergebnis. Zur Bildung des Sulfoxyds ist eine möglichst niedrige Temperatur notwendig, da mit steigender Temperatur die Bildung des Sulfons gefördert wird. Um das Sulfon zu erhalten, ist es

[1]) Saytzeff. Ann. d. Chem. **144**, 153. (1867).
[2]) Pummerer. B. **43**. 1407. (1910).

vorteilhafter zuerst das Sulfoxyd zu isolieren und dieses dann weiter zu oxydieren, als in einem Versuch die Oxydation bis zum Sulfon zu treiben.

Elektrolytische Oxydation in salzsaurer Essiglösung.

Elektrolyse 9.

Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung von 20 gr Äthylsulfid, mit 70 cm^3 Eisessig und 10 cm^3 konz. Salzsäure; als Anode dient ein Platindrahtnetz von 50 cm^2 Oberfläche, als Kathode ein Bleikolben; ein Diaphragma ist entbehrlich. Elektrolysiert wird mit einer Anodenstromdichte von 0.02 Amp./cm^2 und bei einer Temperatur von 15°. Die für 20 gr Äthylsulfid erforderliche Strommenge beträgt 715 Amp.-Minuten, angewandt wurden 692 Amp.-Minuten. Nach beendeter Elektrolyse wird die Lösung auf etwa 40 cm^3 eingeengt, um den grössten Teil des Eisessigs, die Salzsäure und noch unverändertes Sulfid zu vertreiben. Nun wird im Vacuum destilliert, wobei das Äthylsulfoxyd bei 12 mm Druck bei 87° als wasserhelle dicke Flüssigkeit von unangenehmem charakteristischem Geruch, der von dem des Äthylsulfids gänzlich verschieden ist, übergeht. Erhalten wurden 16,6 gr, was einer Stoffausbeute von 70,45% entspricht.

Schwefelbestimmung im Aethylsulfoxyd. $(C_2H_5)_2SO$.

0,2066 gr Sulfoxyd geben 0,4512 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
S 30,00 %	30,21 %

Elektrolyse 10.

Oxydation des Äthylsulfides zum Äthylsulfon.

Die zu oxydierende Lösung besteht aus 11 gr Äthylsulfid, 70 cm^3 Eisessig und 5 cm^3 konz. Salzsäure.

Berechnete Strommenge für Äthylsulfoxyd = 394 Amp.-Min.
Berechnete Strommenge für Äthylsulfon = 788 Amp.-Min.
Angewandte Strommenge = 559 Amp.-Min.

also beinahe das Anderthalbfache (591) der für Sulfoxyd berechneten.

Erhalten wurde: 11,7 gr Sulfoxyd = 90,3 %.
0,3 gr Sulfon = 2,01 %.

Elektrolyse 11.

Oxydation des Äthylsulfoxydes zum Äthylsulfon.

Um die Bildung des Sulfons zu fördern, wird bei einer Temperatur von 30° elektrolysiert. Der Elektrolyt enthielt 5 gr Äthylsulfoxyd, gelöst in 80 cm^3 Wasser und 10 cm^3 konz. Salzsäure; infolge der Löslichkeit des Äthylsulfoxydes in Wasser ist die Anwendung von Eisessig in diesem Falle unnötig. Die angewandte Strommenge entspricht der berechneten. Im Laufe der Elektrolyse verschwindet der Geruch des Sulfoxyds allmählich. Nach Beendigung des Versuchs dampft man auf dem Wasserbade ein und erhält 2,55 gr Sulfon, das in grossen Tafeln kristallisiert. Die Kristalle des Sulfons sind in reinem Zustande völlig geruchlos; haften ihnen aber nur Spuren von Sulfoxyd an, so tritt dessen unangenehmer Geruch sehr stark auf.

Elektrolyse 11a.

Dieser Versuch wurde wie der vorige ausgeführt, nur mit grösserem Stromüberschuss, indem 262 Amp.-Minuten statt der berechneten 152 Amp.-Minuten angewandt wurden. Das Sulfon wird trotz des grossen Stromüberschusses nicht zerstört, dafür aber erhebt sich die Ausbeute an Sulfon auf 67 %.

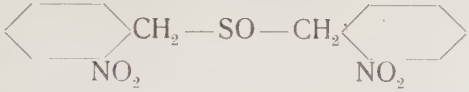
Schwefelbestimmung in Aethylsulfon (nach Pringsheim).

0,1509 gr Sulfon geben 0,2859 gr $BaSO_4$

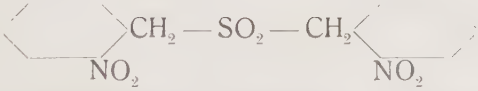
Gefunden	Berechnet
S 26,03 %	26,25 %

V. Elektrolytische Oxydation von o-Nitrobenzylsulfid.

Bei der chemischen Oxydation von o-Nitrobenzylsulfid mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat erhielt *Jahoda*[1]) das o-Nitrobenzylsulfoxyd;



bei Anwendung von rauchender Salpetersäure bei 180° das o-Nitrobenzylsulfon.



Bei der elektrolytischen Oxydation gelang es nur das Sulfoxyd darzustellen, bei der weiteren Oxydation wurde die Molekel zerstört. — Das o-Nitrobenzylsulfoxyd kann mit guter Ausbeute nur dann erhalten werden, wenn bei möglichst niedriger Temperatur mit einer Strommenge, die wenig über die berechnete hinausgeht und mit einer Stromdichte von 0.06 bis 0.07 Amp.-cm^2 elektrolysiert wird; denn hohe Temperatur führt zu einer Spaltung der Sulfoxydmolekel, Stromüberschüsse aber zur völligen Zerstörung.

E. Fromm und *O. Achert*[2]) haben gezeigt, dass Benzylsulfoxyd beim Erhitzen für sich in Toluol, Benzaldehyd, Benzyldisulfid und Schwefeldioxyd zerlegt wird. Ferner hat *F. Hermann*[3]) bei der Behandlung desselben Sulfoxydes mit

[1]) Jahoda. Monatshefte für Chemie 10. 874.
[2]) E. Fromm u. O. Achert. B. **36.** 544 (1903) u. B. **42.** 3808 (1909).
[3]) F. Hermann. B. **39.** 3812 (1906).

trockenem Chlorwasserstoffgas eine Spaltung beobachtet in Benzaldehyd, Benzyldisulfid und Benzylsulfid nach dem Schema:

$$3\,C_6H_5 . CH_2—SO—CH_2 . C_6H_5 = C_6H_5 . CHO + \begin{matrix} S-CH_2 . C_6H_5 \\ | \\ S—CH_2 . C_6H_5 \end{matrix}$$
$$+ C_6H_5 . CHO + H_2O$$
$$+ C_6H_5 . CH_2 — S—CH_2 . C_6H_5$$

Die genauen Mengenverhältnisse der einzelnen Produkte hat *Smith*[1]) ermittelt.

Ganz gleich verhält sich nun das o-Nitrobenzylsulfoxyd, denn es zerfällt, wie einige Versuche gezeigt haben, beim Erhitzen mit 20 prozentiger Salzsäure am Rückflusskühler im Sinne des Schemas:

$$3 . C_6H_4 . (NO_2) . CH_2—SO—CH_2 . (NO_2) . C_6H_4$$
$$= C_6H_4 . (NO_2) CHO + \begin{matrix} S — CH_2 (NO_2) C_6H_4 \\ | \\ S — CH_2 (NO_2) C_6H_4 \end{matrix} + H_2O$$
$$+ C_6H_4 . (NO_2) CHO$$
$$+ C_6H_4 . (NO_2) CH_2 — S — CH_2 (NO_2) . C_6H_4$$

Dieser Zerfall muss nun durch Begrenzung der Temperatur verhindert werden; beim weiteren Elektrolysieren von o-Nitrobenzylsulfoxyd bei höherer Temperatur erhält man das aus o-Nitrobenzyldisulfid entstehende o-Nitrobenzyldisulfoxyd.

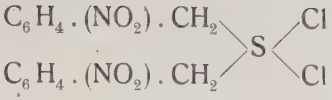
Der o-Nitrobenzaldehyd konnte am besten beim Arbeiten mit Diaphragma in salpetersaurer Lösung nachgewiesen werden. Doch ist anzunehmen, dass der Aldehyd in diesem Falle nicht der obigen Umlagerung, sondern einer oxydativen Spaltung des Sulfoxydes in Aldehyd und Sulfonsäure seine Entstehung verdankt.

Das o-Nitrobenzylsulfid wurde als Spaltprodukt bei den Versuchen der Umlagerung durch Kochen mit Salzsäure aufgefunden.

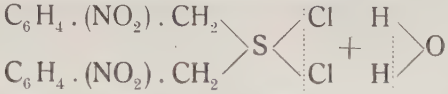
Ob die Oxydation des o-Nitrobenzylsulfides zu o-Nitrobenzylsulfoxyd nach der Annahme von *E. Fromm* und *G. Raiziss*[2]) verläuft, nämlich unter Bildung eines intermediär entstehenden Sulfid-dichlorids,

[1]) Smith. Chem. Centralblatt 1909. I. 1650.

[2]) E. Fromm und G. Raiziss. Ann. d. Chem. **374.** 90. (1910).



das seinerseits sofort hydrolysiert wird

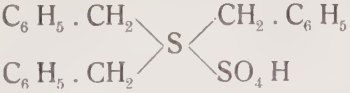


ist nicht festgestellt worden, da kein solches Produkt isoliert werden konnte. Der angegebene Reaktionsverlauf ist aber wahrscheinlich, denn die besten Resultate bei der Oxydation wurden erhalten, wenn in einer Mischung von Eisessig und konz. Salzsäure elektrolysiert wurde.

Aber auch in phosphorsaurer Lösung kann man Sulfoxyd darstellen, was zum mindesten beweist, dass nicht nur der Weg über das o-Nitrobenzylsulfid-dichlorid zum Ziele führt.

Versuche über die weitere Oxydation des Sulfoxydes haben gezeigt, dass in salzsaurer Lösung Spaltung unter Bildung von Disulfoxyd eintritt, während in schwefelsaurer Lösung eine tiefgreifende Zerstörung eintritt.

Ph. Sjöstedt hat bei der elektrolytischen Oxydation von Benzylsulfid in schwefelsaurer Lösung ein Tribenzylsulfiniumsulfat erhalten, von der Formel:



und es stand zu erwarten, dass ein analoges Produkt auch beim o-Nitrobenzylsulfid darstellbar sei. Dies ist aber nicht der Fall, da wahrscheinlich die saure NO_2-Gruppe der Bildung einer Tribenzylsulfinbase hindernd entgegen trat.

Elektrolytische Oxydation in Mischungen von Eisessig und konz. Salzsäure.

Elektrolyse 12.

Man löst 6,1 gr o-Nitrobenzylsulfid in 200 cm^3 Eisessig, gibt 20 cm^3 konz. Salzsäure zu und leitet eine Stunde lang

1,5 Ampère ein, was etwa dem Anderthalbfachen der für die Bildung des Sulfoxyds erforderlichen Strommenge entspricht. Als Anode dient ein Platindrahtnetz von 50 cm^2 Oberfläche, als Kathode ein Platinblech. Die Anodenstromdichte beträgt also 0.03 Amp./cm^2. Die Temperatur wird während der Elektrolyse auf 60 ° gehalten, da sonst das schwerlösliche Sulfid wieder ausfällt. — Nach beendeter Elektrolyse wird die Hälfte des Eisessigs im Vacuum abdestilliert. Man fällt nun mit Wasser, kristallisiert den erhaltenen Niederschlag aus siedendem Wasser um und erhält 4,1 gr = 65,07% o-Nitrobenzylsulfoxyd vom Sm 163.5°—164°.

Elektrolyse 13.

Eine Lösung von derselben Zusammensetzung wie bei Elektrolyse 12 wurde mit 64 Amp.-Minuten bei einer Anodenstromdichte von 0.06 Amp./cm^2 und bei der Temperatur von 70°—75° elektrolysiert. Lässt man die oxydierte Lösung einige Zeit stehen, so kristallisieren schöne weisse Nadeln aus. Es handelt sich um das sehr schwer losliche o-Nitrobenzyldisulfoxyd, das mit Alkohol gewaschen, den Schmelzpunkt 144 ° aufweist.

$$\left[C_6H_4 . (NO_2) . CH_2 \right] S_2O_2$$ (Analyse siehe weiter unten).

Man erhält das Disulfoxyd in einer Ausbeute von 3,12%, und aus dem Filtrat durch Einengen im Vacuum und Fällen mit Wasser das Sulfoxyd in einer Ausbeute von 93,65%.

Elektrolyse 14.

Zusammensetzung der Lösung war wie oben, doch wurden 105 Amp.-Minuten eingeleitet und die Temperatur auf 100° erhalten. Die Aufarbeitung der elektrolysierten Lösung war auch die gleiche. Erhalten wurde eine Ausbeute von 68,23% o-Nitrobenzylsulfoxyd und 21% o-Nitrobenzyldisulfoxyd.

Bei den Elektrolysen in salzsaurer Lösung wird das Disulfoxyd jedesmal dann erhalten, wenn man die Temperatur über 60° steigen lässt, und zwar umso reichlicher je höher die Temperatur liegt. Das Disulfoxyd ist in Wasser unlöslich, schwer-

löslich in Alkohol und kaltem Eisessig und leichtlöslich in Aceton.

Analyse des o-Nitrobenzyldisulfoxydes.

$C_{14} H_{12} O_6 N_2 S_2$

0,2145 gr Disulfoxyd gaben 0,3610 gr CO_2 und 0,0665 gr H_2O
0,1390 gr „ „ 10,6 cm³ Stickstoff bei 19° und 733 mm Druck
0,1890 gr „ „ 0,2420 gr $BaSO_4$

	Gefunden	Berechnet
C	45,89 %	45,62 %
H	3,44 %	3,286 %
N	8,41 %	7,61 %
S	17,59 %	17,419 %

Ein Versuch mit grösserem Stromüberschuss zeigte, dass das Sulfoxyd nicht zum Sulfon oxydiert wird, sondern dass die Molekel gespalten und zerstört wird. — Elektrolysiert man andrerseits mit der berechneten Strommenge bei niedriger Temperatur (15°—20°), so wird nur wenig Sulfid oxydiert; die Hauptmenge des Sulfides bleibt bei dieser Temperatur ungelöst und wird trotz guten Rührens nicht angegriffen. Die Bedingungen der Elektrolyse 13 repräsentieren demgemäss unter den bisherigen Versuchen die günstigsten Verhältnisse für die elektrolytische Darstellung von o-Nitrobenzylsulfoxyd.

Elektrolyse 15.

Noch etwas höher lässt sich die Ausbeute steigern durch Anwendung eines Überschusses von o-Nitrobenzylsulfid. Es werden hier 10 gr Sulfid mit 80 Amp.-Minuten oxydiert (statt wie für 81 Amp.-Minuten berechnet 7,8 gr). Die Stromdichte beträgt 0,078 Amp./cm², die Temperatur 55°. Erzielt wurde eine Ausbeute von 97% eines nicht ganz reinen Sulfoxydes.

Zwei Elektrolysen, die mit gleichen Stromdichten und mit gleichen Strommengen, aber in schwefelsaurer Lösung durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass kein kristallisierbares Oxydationsprodukt entsteht, weder in einer Elektrolyse mit

40°, noch in einer mit 75°, sondern nur eine rasche Dunkelfärbung der Lösung und Zerstörung des Sulfids. Zweifellos spielen beim Arbeiten mit Sauerstoffsäuren an der Platinanode die höheren Platinoxyde eine verhängnisvolle Rolle als Übertragungskatalysatoren, die organische Stoffe einer tiefgreifenden Zerstörung zuführen.[1])

Elektrolytische Oxydation ohne Anwendung von Salzsäure.

Elektrolyse 16.

Der Elektrolyt besteht aus 50 cm^3 konz. Phosphorsäure und 200 cm^3 Eisessig. Eingeleitet werden 2 Atome Sauerstoff bei einer Temperatur von 80°—85°. Nach dem Fällen mit Wasser erhält man 80% Sulfoxyd, im Filtrat konnte noch o-Nitrobenzaldehyd nachgewiesen werden.

Elektrolyse 17.

Elektrolytische Oxydation in salpetersaurer Lösung.

Um einer Reduktion der Salpetersäure an der Kathode vorzubeugen, wird mit Diaphragma elektrolysiert. In der Tonzelle (Kathodenraum) befindet sich eine S-förmige Bleiplatte, Eisessig und Salzsäure, ausserhalb die Platinanode und die zu oxydierende Lösung, bestehend aus 7,8 gr o-Nitrobenzylsulfid, gelöst in 200 cm^3 Eisessig und 20 cm^3 konz. Salpetersäure. Die Temperatur wird auf 70°—75° gehalten, die Stromdichte beträgt 0,06 Amp./cm^2. Hat man ein Atom Sauerstoff eingeleitet, wobei die Lösung intensiv gelb wird, so fällt man mit Wasser, filtriert den flockigen Niederschlag ab und kristalli-

[1]) Lothar Wöhler. B. **36**. 3475. (1903).
F. Haber u. Maitland. Zeitschrift f. anorg. Chem. 51. 356.
A. Moser. Die elektr. Prozesse d. org. Chem., Halle 1910, S. 60.

siert aus siedendem Wasser um. Man erhält so Sulfoxyd in einer Ausbeute von 64,81%.

Das Filtrat wird einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen; es gehen dabei einige Tropfen o-Nitrobenzaldehyd über, der durch Überführung in das Phenylhydrazon und durch die Bildung von Indigo beim Versetzen der Lösung mit Aceton und Kalilauge erkannt wurde.

Elektrolyse 18.

Eingeleitet werden hier zum Unterschiede von El. 17 zwei Atome Sauerstoff. Nach Beendigung des Versuchs fällt man mit Wasser, erhält aber kein Sulfoxyd, sondern nur ein Öl, den o-Nitrobenzaldehyd, der nicht erstarrte, da er nicht ganz rein war.

Die Bildung des o-Nitrobenzaldehydes ist bei der Elektrolyse in salpetersaurer Lösung wohl durch eine andere Reaktion bedingt als beim Arbeiten in salzsaurer Lösung. Es handelt sich hier vermutlich um eine oxydative Spaltung unter Bildung von Aldehyd einerseits und Sulfosäure andrerseits, etwa nach der Gleichung:

$$C_6H_4 . (NO_2) . CH_2 — SO — CH_2 . (NO_2) C_6H_4 + 3O$$
$$= C_6H_4 . (NO_2) . CHO + HO_3S — CH_2 . (NO_2) C_6 H_4$$

Den Beweis für diese Spaltung würde die Isolierung der o-Nitrobenzylsulfosäure liefern, die mir aber noch nicht geglückt ist.

Verwendet man *Natriumacetat* als Elektrolyten, so wird das Sulfid rasch zerstört.

Bei der Oxydation in ammoniakalischer Acetonlösung konnten nur Spuren von Sulfoxyd nachgewiesen werden.

Bei Zugabe eines Cersalzes als Sauerstoffüberträger wurde in salzsaurer Lösung, bei sonst gleichen Verhältnissen wie bisher, nur eine Ausbeute von 85% an Sulfoxyd erzielt, somit weniger als mit Salzsäure allein; Sulfon hatte sich aber nicht gebildet.

Es ist also nicht möglich vom Sulfid elektrolytisch direkt bis zum Sulfon zu gelangen, und es blieb noch zu untersuchen, ob das fertige Sulfoxyd sich weiter elektrolytisch oxydieren liess.

Elektrolytische Oxydation von o-Nitrobenzylsulfoxyd.

Elektrolyse 19.

3,2 gr o-Nitrobenzylsulfoxyd werden in 150 cm^3 Eisessig gelöst und mit 20 cm^3 konz. *Salzsäure* versetzt. Hat man ½ Atom Sauerstoff bei einer Temperatur von 90°—95° eingeleitet so unterbricht man den Versuch und lässt 12 Stunden stehen. Es kristallisieren 0,22 gr o-Nitrobenzyldisulfoxyd aus. Nach dem Fällen mit Wasser erhält man noch unverändertes Sulfoxyd. Es wurde also nur das durch den Zerfall der Sulfoxydmolekel gebildete Disulfid oxydiert.

Ein Versuch, Sulfoxyd in *schwefelsaurer* Lösung zu oxydieren, scheiterte an der raschen Dunkelfärbung und Zerstörung des Sulfoxydes.

Auch in alkalischer Acetonlösung, unter Zusatz von Natriumacetat, wurde kein weiteres Oxydationsprodukt erhalten.

Eine Oxydation des o-Nitrobenzylsulfoxyds zum Sulfon auf elektrolytischem Wege ist also unter den bisher angewandten Bedingungen nicht möglich.

Es bleibt noch zu beweisen, dass die Spaltung des o-Nitrobenzylsulfoxyds nach *F. Hermann* bezw. *Smythe* genau so verläuft wie die Spaltung des Benzylsulfoxyds, d. h. dass noch Sulfid neben Aldehyd und Disulfid entsteht, was im folgenden Versuche beschrieben werden soll.

Spaltung des o-Nitrobenzylsulfoxyds durch Kochen mit konz. Salzsäure.

Kocht man 7 gr o-Nitrobenzylsulfoxyd und 150 cm^3 20 prozentige Salzsäure am Rückflusskühler, so bemerkt man nach zwei Stunden, dass das in der Salzsäure schwimmende

Sulfoxyd anfängt Öltropfen abzuscheiden. Nach Verlauf von weiteren vier Stunden ist die ganze Masse ölig. Unterwirft man das Gemisch nun einer Destillation mit Wasserdampf, so geht der o-Nitrobenzaldehyd über. Die rückständige Masse kristallisiert man nach dem Erkalten einige Male aus Eisessig um, worauf es gelingt, zwei verschiedene Produkte zu isolieren, nämlich das o-Nitrobenzylsulfid vom Sm 124° und noch unverändertes Sulfoxyd von Sm 163,5°.

VI. Elektrolytische Oxydation von p-Nitrobenzylsulfid.

Die Para-Verbindungen sind im allgemeinen beständiger als die Ortho-Verbindungen, auch haben sie einen höhern Schmelzpunkt; deshalb war es vielleicht möglich sie elektrolytisch zu oxydieren, ohne befürchten zu müssen, dass die Sulfid- oder Sulfoxydmolekel zerstört oder gespalten wird.

Mit der chemischen Oxydation des p-Nitrobenzylsulfides hat sich schon *Ludwig Veit*[1]) beschäftigt. Er beschrieb hauptsächlich das p-Nitrobenzylsulfon, das ihm als Ausgangsmaterial diente, während er das p-Nitrobenzylsulfoxyd

$$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 — SO — CH_2 . C_6H_4 . NO_2$$

nur als Nebenprodukt erhielt und es auch nicht näher untersuchte. Das Sulfid, mit verdünnter Salpetersäure im Bombenrohr erhitzt oder mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, gibt nach seinen Angaben das Sulfoxyd.

Das nächst höhere Oxydationsprodukt, das p-Nitrobenzylsulfon

$$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 — SO_2 — CH_2 . C_6H_4 . NO_2$$

gewann *Veit* durch Oxydation des Sulfids mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung. Es bildet lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 259°.

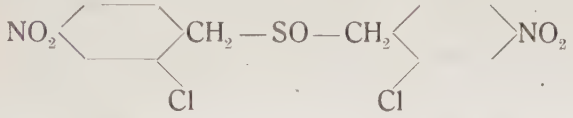
Während die chemische Oxydation fast quantitativ durchgeführt werden kann, bietet die elektrolytische Oxydation grosse Schwierigkeiten. Das Sulfoxyd kann zwar auf diesem Wege dargestellt werden, jedoch hat eine Reihe von Versuchen gezeigt, dass:

[1]) L. Veit. Diss. Basel 1905.

a) Bei zunehmender Stromdichte und gleichbleibender, dem Sulfoxyd entsprechender Strommenge die Oxydation des Sulfids immer unvollkommener wird;

b) bei zunehmender Strommenge und gleichbleibender geringer Stromdichte das zuerst gebildete Sulfoxyd weiter verändert wird unter Bildung eines Substitutionsproduktes, des o-Chlor-p-nitrobenzylsulfoxydes.

Doppelte Strommenge bei einer Stromdichte von 0.006 Amp./cm² ergab die beste Ausbeute an p-Nitrobenzylsulfoxyd. Leitet man hingegen bei geringer Stromdichte die dreifache Strommenge ein, so erhält man fast ausschliesslich das o-Chlor-p-nitrobenzylsulfoxyd von der Formel:



Das Sulfon konnte auch hier nicht erhalten werden. Die grössere Beständigkeit des p-nitrierten Benzylsulfides äussert sich demnach darin, dass es durch das vom Stromüberschuss erzeugte freie Chlor substituiert wird, statt eine tiefgreifende Spaltung zu erleiden. Aber eine weitere Oxydation am Schwefel bezw. der Sulfoxydgruppe tritt nicht ein.

Darstellung des p-Nitrobenzylsulfides.

Das p-Nitrobenzylsulfid wurde zuerst nach *Veit* durch die Einwirkung von Kaliumsulfid auf p-Nitrobenzylchlorid dargestellt. Es zeigte sich aber, dass diese Methode nicht so vorteilhaft ist wie die mit Ammoniumsulfid, und ich gewann dann mein Material ganz analog wie das o-Nitrobenzylsulfid. Auch *Otto Fischer* [1]) hat für die Darstellung von p-Nitrobenzylsulfid Ammoniumsulfid angewandt.

5 gr p-Nitrobenzylchlorid werden in 150 cm Alkohol bei Wasserbadtemperatur gelöst und mit 25 cm^3 konz. Ammoniak versetzt. Leitet man nun Schwefelwasserstoff ein, so beginnt nach ca. 5 Minuten die Abscheidung des p-Nitrobenzylsulfides,

[1]) O. Fischer. B. **28.** 1338. (1895).

das in glänzenden weissen Blättchen ausfällt. Nach 15 Minuten filtriert man rasch ab und erhält so das gewünschte Sulfid in einer Ausbeute von 82,90%. Zum Umkristallisieren verwendet man am besten Eisessig, aus welchem es in grossen, schwach gelb gefärbten Nadeln herauskommt vom Schmelzpunkt 159°. Das p-Nitrobenzylsulfid ist in heissem Alkohol schwer, in heissem Eisessig leicht löslich.

Nach der Carius'schen Analysenmethode im Bombenrohr wurde der im Sulfid enthaltene Schwefel nicht zu Schwefelsäure oxydiert, sondern die Oxydation ging nur bis zum p-Nitrobenzylsulfon. Deshalb wurden die Schwefelbestimmungen nach *Pringsheim* und *Sjöstedt*[1]) mit Natriumsuperoxyd durchgeführt.

Analyse des $(NO_2 . C_6H_4 . CH_2)_2 S$

0,2320 gr Sulfid gaben 0,1792 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
S 10,70 %	10,53 %

Chemische Darstellung des p-Nitrobenzylsulfoxydes.

p-Nitrobenzylsulfid wird mit konz. Salpetersäure so lange gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist. Nach einiger Zeit fällt man mit Wasser und erhält das Sulfoxyd in guter Ausbeute. Beim Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig bilden sich grosse weisse Nadeln, die unter Zersetzung den Schmelzpunkt 210° zeigen. Das Sulfoxyd ist mit dem von *Veit* angedeuteten Körper identisch; es braucht, da es beim Fällen mit Wasser sofort rein erhalten wird, kaum umkristallisiert zu werden.

Elektrolytische Oxydation in Mischungen von Eisessig und konz. Salzsäure.

Bei allen Elektrolysen kommen 3,04 gr p-Nitrobenzylsulfid, gleich $^1/_{100}$ Mol., gelöst in 200 cm³ Eisessig zur An-

[1]) Pringsheim. B. **36.** 4244 (1903).
„ B. **41.** 4267 (1908).
Sjöstedt. Diss. Basel. 1911, S. 33.

wendung. Die Kathode besteht aus einem gelochten Bleizylinder, in dessen Innern sich ein Rührer befindet; die Anode aus einem Platinblech.

Elektrolyse 20.

Die drei ersten Elektrolysen sollen den Einfluss der Stromdichte zeigen. Es kam eine Platinanode von 80 cm^2 Oberfläche zur Anwendung; den 200 cm^3 Eisessiglösung wurden 30 cm^3 konz. Salzsäure zugesetzt. Die Temperatur muss auf 75°—85° gehalten werden, damit das Sulfid in Lösung bleibt. Hat man bei einer Stromdichte von 0.006 Amp./cm^2 60 Amp.-Minuten eingeleitet, was nicht ganz der für ein Atom Sauerstoff berechneten Strommenge entspricht, so unterbricht man den Versuch und lässt die schwach gelb gefärbte Lösung zwölf Stunden stehen. Es kristallisieren 1,2 gr p-Nitrobenzylsulfoxyd aus, das aus siedendem Wasser, in dem es etwas löslich ist, feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 208°—210° bildet.

Analyse des elektrolytisch dargestellten p-Nitrobenzylsulfoxydes $(NO_2 . C_6H_4 . CH_2)_2 . SO$.

I. 0,1616 gr Sulfoxyd lieferten 0,1135 gr $BaSO_4$
II. 0,2319 gr „ „ 0,1620 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
I. S 9,65 %	10,01 %
II. S 9,64 %	

Elektrolyse 21.

Versuchsanordnung und Strommenge sind gleich wie bei Elektrolyse 20, die Stromdichte wurde auf 0.03 Amp./cm^2 erhöht. Aus der in der Kälte einige Stunden gestandenen Lösung kristallisierten 1,6 gr, also über die Hälfte des angewandten Sulfids wieder aus. Nach dem Fällen mit Wasser erhält man nur 0.7 gr Sulfoxyd, also bedeutend weniger als bei Elektrolyse 20.

Elektrolyse 22.

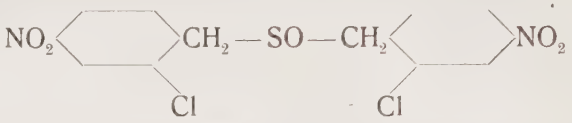
Die Stromdichte betrug hier 0.1 Amp./cm^2. Es schieden sich nach beendigter Elektrolyse 2,4 gr Sulfid unverändert

wieder aus, während beim Fällen mit Wasser nur sehr wenig Sulfoxyd erhalten wurde. Es hat sich also gezeigt, dass bei zunehmender Stromdichte die Oxydation zum Sulfoxyd in immer beschränkterem Masse verläuft.

Elektrolyse 23.

Die folgenden Versuche sind nun mit der als günstig erkannten geringen Stromdichte von 0.006 Amp./cm², aber mit einem Stromüberschuss durchgeführt.

Bei der vorliegenden Elektrolyse kam die doppelte Strommenge zur Anwendung. Hat man ungefähr die anderthalbfache Strommenge eingeleitet, so beginnt die Abscheidung eines gut kristallisierten gelben Körpers. Es ist das o-Chlor-p-nitrobenzylsulfoxyd von der Formel:



das den Schmelzpunkt 186° zeigt und in einer Ausbeute von 0,25 gr erhalten wird. Dieses Sulfoxyd ist in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig unlöslich, in Aceton, Benzol und Chloroform nur schwer löslich. — Fällt man das Filtrat mit Wasser, so erhält man noch 2 gr = 64,51% wenig verunreinigtes Sulfoxyd. Eine stimmende Analyse konnte wegen der enormen Beständigkeit des Stoffes und wegen Mangel an reinem Material nicht durchgeführt werden. Zu bemerken ist hier noch, dass die Platinanode vom Chlor sehr stark angegriffen wurde.

Elektrolyse 24.

Leitet man bei gleicher Stromdichte die dreifache Strommenge ein, so tritt das o-Chlor-p-nitrobenzylsulfoxyd in noch grösserer Menge auf, es liessen sich 0,5 gr isolieren, die zur Entfernung von anhaftendem p-Nitrobenzylsulfoxyd mit Alkohol ausgekocht wurden. — Nach dem Fällen mit Wasser scheidet sich aber statt des kristallisierten p-Nitrobenzylsulfoxydes eine harzige Masse ab, aus der durch Auskochen mit Wasser nur sehr wenig Sulfoxyd ausgezogen werden konnte.

Die zwei letzten Elektrolysen zeigten also, dass Stromüberschüsse die Bildung von o-Chlor-p-nitrobenzylsulfoxyd förderten, unter teilweiser Zerstörung des nicht halogenierten Sulfoxyds.

Das Chlor tritt in den Kern ein, und nicht etwa an den Sulfidschwefel, denn ein Sulfiddichlorid müsste durch Wasser momentan hydrolysiert werden, während der erhaltene Körper eine grosse Beständigkeit gegen die Einwirkung von Wasser und von allen möglichen andern Reagenzien aufweist. Ferner entsteht das Produkt nur bei Stromüberschuss, also erst *nach* der Bildung des Sulfoxydes, aus dem es offenbar durch Substitution hervorgeht.

Versuche in schwefelsaurer Lösung scheiterten an der raschen Zerstörung des p-Nitrobenzylsulfids.

Analyse des o-Chlor-p-nitrobenzylsulfoxydes.

$C_{14} H_{10} O_5 N_2 Cl_2 S$

I. 0,1001 gr Substanz gaben 0,0757 gr AgCl
II. 0,0938 gr „ „ 0,0505 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
I. Cl 18,71 %	18,23 %
II. S 7,396 %	8,24 %

Obschon die Analyse infolge der grossen Beständigkeit des Körpers nicht bis zu stimmenden Ergebnissen gebracht werden konnte, so beweist sie doch, dass viel Chlor in den Kern eingetreten ist.

Elektrolyse 24a.

Oxydation des p-Nitrobenzylsulfoxydes.

Bei gleichen Versuchsbedingungen wie bei der vorhergehenden Elektrolyse wird p-Nitrobenzylsulfoxyd elektrolysiert. Kurz nach Beginn der Elektrolyse tritt eine langsame Abscheidung von o-Chlor-p-nitrobenzylsulfoxyd auf. Der Versuch wurde unterbrochen und das entstandene Produkt abfil-

triert. Nach dem Fällen mit Wasser scheidet sich nur noch unverändertes p-Nitrobenzylsulfoxyd aus. Die Molekel erleidet also keine Spaltung wie bei der Ortho-Verbindung, sondern die Reaktion besteht hier lediglich in einer Substitution des Chlors in die Sulfoxydmolekel.

VII. Elektrolytische Oxydation von p-Acetaminobenzylsulfid.

Bei der elektrolytischen Oxydation von ortho- und para-Nitrobenzylsulfid in schwefelsaurer Lösung hatte ich die Bildung von Tri-Nitrobenzylsulfiniumsulfat erwartet, aber ohne eine Andeutung der Bildung eines solchen Derivates zu erhalten. Wenn nun wirklich der saure Charakter der Nitrogruppen der Bildung einer Trialkylsulfinbase abträglich ist, so musste sich durch Umwandlung der Nitrogruppe in die Aminogruppe das Hindernis beseitigen lassen; um aber nicht eine Oxydation an der Aminogruppe zu riskieren, gebrauchte ich das acetylierte p-Aminobenzylsulfid. Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 . CO . NH . C_6H_4 . CH_2 \\ CH_3 . CO . NH . C_6H_4 . CH_2 \end{matrix}\right\rangle S + H_2O + 2O$$

$$= \begin{matrix} CH_3 . CO . NH . C_6H_4 - CH_2 . OH \\ CH_3 . CO . NH . C_6H_4 . CH_2 \quad SO_2H \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} CH_3 . CO . NH . C_6H_4 . CH_2 \\ CH_3 . CO . NH . C_6H_4 . CH_2 \end{matrix}\right\rangle S + \begin{matrix} HO . CH_2 . C_6H_4 . NH . CO . CH_3 \\ + H_2SO_4 \end{matrix}$$

$$= (CH_3 . CO . NH . C_6H_4 . CH_2)_3S - SO_4H$$

Leider hat sich aber gezeigt, dass bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung aus dem p-Acetaminobenzylsulfid keine Spur einer Sulfiniumbase erhalten wird; überhaupt scheint der Körper einer elektrolytischen Oxydation nicht zugänglich zu sein, sondern wird durch die Wirkung des sauren Elektrolyten an der Acetaminogruppe verseift.

Darstellung des p-Acetaminobenzlsulfides.

Nach L. Veit.[1])

p-Nitrobenzylsulfid wird mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, das entstandene Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff entzinnt, und das nach dem Eindampfen erhaltene Chlorhydrat des p-Aminobenzylsulfids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert. Das Acetyl-Derivat besitzt den Schmelzpunkt 188°.

Elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Eisessiglösung.

Elektrolyse 25.

Als Anode dient ein Platindrahtnetz von 50 cm^2 Oberfläche, als Kathode ein Bleikolben; elektrolysiert wird bei einer Temperatur von 15°. Die zu oxydierende Lösung besteht aus 1 gr Sulfid, 80 cm^3 Eisessig und 15 cm^3 konz. Schwefelsäure. Bei einer Stromdichte von 0.05 Amp./cm^2 werden 12.66 Amp.-Minuten eingeleitet, also etwas mehr als die auf Grund obiger Gleichungen berechnete Strommenge, die 10 Amp.-Minuten beträgt. Die Lösung färbt sich im Laufe der Elektrolyse gelb. Um einer Verseifung durch die starke Säure vorzubeugen, fällt man sofort mit Wasser und filtriert den flockigen Niederschlag ab. Der Schmelzpunkt und das Gewicht der erhaltenen Substanz zeigen aber, dass nur unverändertes Acetyl-Derivat zurückerhalten wurde.

Elektrolyse 26.

Mit vierfacher Strommenge, sonst unter geichen Bedingungen durchgeführt, lieferte der Versuch beim Neutralisieren der Lösung einen weissen Körper vom Sm 166°, der sich als p-Amidobenzylsulfid auswies.

[1]) Veit. Diss. Basel 1905.

Elektrolytische Oxydation in salzsaurer Eisessiglösung.

Elektrolyse 27.

Um die Frage zu lösen, ob überhaupt eine elektrolytische Oxydation z. B. zum Sulfoxyd möglich sei, wurde in salzsaurer Lösung bei gleichen Versuchsanordnungen wie bisher elektrolysiert. Es konnte aber kein Oxydationsprodukt erhalten werden, ebensowenig bei Verwendung eines grossen Stromüberschusses.

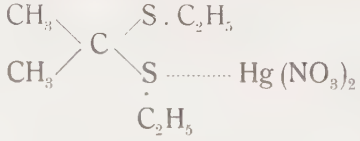
VIII. Elektrolytische Oxydation des Acetonäthylmercaptols.

Das Acetonäthylmercaptol oder Dithioäthyl-Dimethylmethan ist von *E. Baumann*[1]) als eine farblose, nicht unangenehm riechende (Geschmackssache!) Flüssigkeit beschrieben worden, die sich bei der Destillation zersetzt. Irgendwelche charakteristische Reaktionen, durch die der Stoff leicht identifiziert werden könnte, sind in der Literatur bis jetzt nicht angegeben worden, mit Ausnahme der Oxydation in schwefelsaurer Lösung, durch welche *E. Baumann*[2]) mit 5% Kaliumpermanganatlösung als einziges Produkt das Diäthylsulfondimethylmethan oder Sulfonal erhielt.

Es war nun für meine weiteren Versuche ausserordentlich wertvoll, dass es mir gelang, durch einen Zufall mehrere sehr charakteristische, leicht darzustellende Abkömmlinge des Acetonäthylmercaptols aufzufinden.

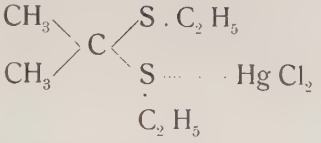
Gleich wie *A. Loir*[3]) beim Äthylsulfid ein Mercurichloridadditionsprodukt

darstellte, so ist es auch beim Mercaptol gelungen, Anlagerungsprodukte mit Mercurinitrat



[1]) E. Baumann, B. **18.** 883. (1885).
[2]) „ B. **19.** 2806. (1886).
[3]) A. Loir. Ann. d. Chem. **107.** 234. (1858).

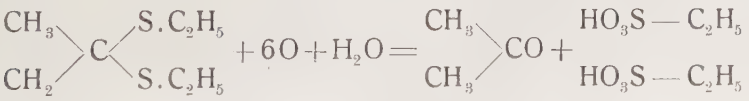
und mit Mercurichlorid



zu gewinnen.

Die Beständigkeit dieser Mercurisalz-Additionsprodukte ist sehr gross und bedingt eine interessante Reaktion. Mit Mercuronitrat nämlich bildet das Mercaptol einen schwarzen Niederschlag, der aus Mercaptolmercurinitrat und Quecksilber besteht. Der Dissoziationsgrad des komplexen Mercurisalzes ist also so gering, dass es sich aus der Mercuro-Verbindung unter Abscheidung von Quecksilber bildet, ganz analog der bekannten Reaktion der Mercurosalze mit Ammoniak unter Bildung von Mercuriammoniumchlorid.

Während das Acetonäthylmercaptol bei der chemischen Oxydation direkt Sulfonal gibt, kann bei der elektrolytischen Oxydation das Sulfonal nicht erhalten werden. Bei der Oxydation in wasserhaltiger Eisessig-Salzsäurelösung wird die Molekel gespalten unter Bildung von Aceton und Äthansulfonsäure.



Dieser Verlauf erklärt sich folgendermassen:

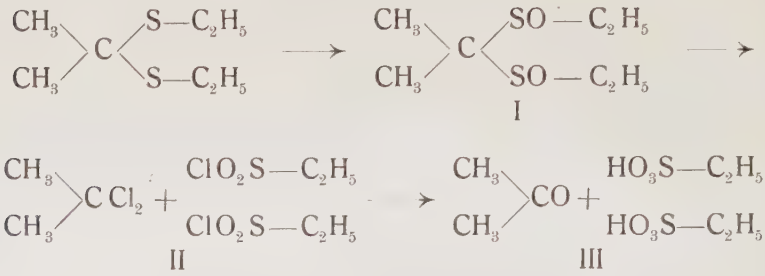
W. Spring und *E. Winssinger*[1]) haben gezeigt, dass Äthylsulfoxyd durch Chlor bei Gegenwart von Wasser sofort gespalten wird nach:

Die weitere Umwandlung des Äthansulfochlorids zu Äthansulfonsäure ist selbstverständlich.

Demnach verläuft die Reaktion beim Acetonäthylmercaptol offenbar so, dass zuerst ein Disulfoxyd entsteht, das dann

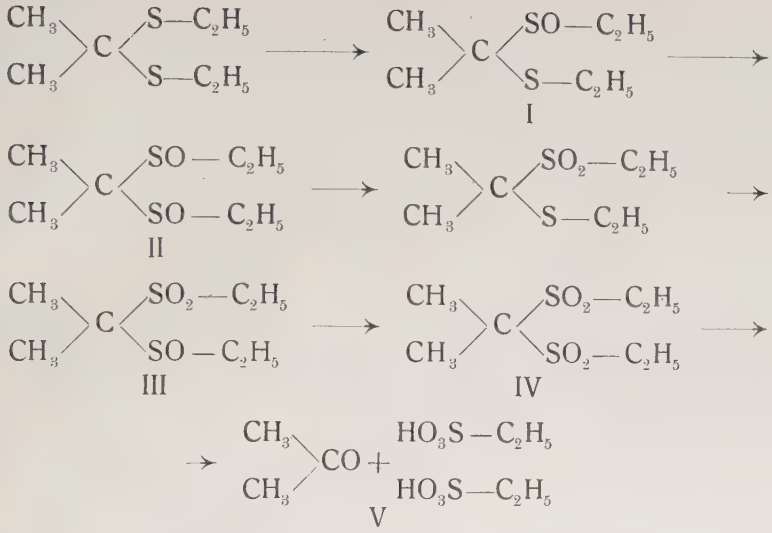
[1]) W. Spring und E. Winssinger. B. 15. 445. (1882).

seinerseits bei Gegenwart von Wasser durch die weitere Einwirkung des Chlors gespalten wird.



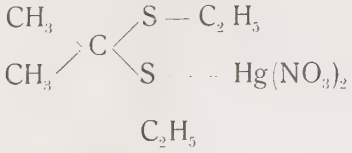
Die Zwischenprodukte I und II konnte ich unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht fassen. Dass aber ein Sulfoxyd und nicht etwa das Sulfonal die Vorstufe der Spaltung bildet, geht daraus hervor, dass Äthansulfonsäure bei der Oxydation von Sulfonal nicht entsteht. Wenn nun tatsächlich die gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Wasser die Spaltung eines intermediär entstehenden Sulfoxyds herbeiführt, so musste es durch Ausschluss von Wasser möglich sein, das Sulfoxyd selbst zu fassen. In der Tat geht in wasserfreier Lösung die Oxydation bei geringem Stromüberschuss nur bis zum Di-Äthylthionyl-2,2-propan. Ich möchte diesen Namen für das dem Sulfonal entsprechende Sulfoxyd vorschlagen. Besonders gut gelingt die Reaktion bei Anwendung von Graphitanoden, da die Oxydation an solchen schonender verläuft als an Platin, und da überschüssige Oxydationswirkung die Anode angreift und zu CO_2 oxydiert, während das Sulfoxyd intakt bleibt. Das etwa in der Lösung enthaltene freie überschüssige Chlor entweicht dann beim Abdestillieren ohne eine oxydierende Wirkung auszuüben.

Unter den folgenden schematisch zusammengestellten, überhaupt möglichen Oxydationsprodukten ist es also nur gelungen das Zweite und das Fünfte zu isolieren; ob die unsymmetrischen partiell oxydierten Körper tatsächlich entstehen, oder ob die Oxydation sprungweise vor sich geht, kann durch meine Untersuchungen noch nicht entschieden werden.



Sulfonal durch elektrochemische Oxydation zu gewinnen ist mir bis jetzt noch nicht gelungen. Dagegen konnte ich feststellen, dass bei der chemischen Oxydation des Acetonäthylmercaptols zu Sulfonal mit Kaliumpermanganat das Di-Äthylthionyl-2,2-propan als Neben- oder Zwischenprodukt auftritt, nachdem ich einmal den charakteristischen Geruch des Körpers kennen gelernt hatte; dieser Geruch tritt bei der Oxydation mit Permanganat ebenfalls auf.

Acetonäthylmercaptolmercurinitrat.



5 gr Mercaptol werden mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem Mercurinitrat einige Zeit geschüttelt, wobei ein weisser Körper ausfällt, der sich an der Luft schwach gelblich färbt. Die Ausbeute betrug 5 gr. Das Mercurinitratsalz ist in Wasser und Alkalien unlöslich, leicht löslich dagegen in heis-

sem Alkohol und Aceton, aus dem es in schönen farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 76° kristallisiert. Die Löslichkeit in organischen Solventien ist charakteristisch für derartige wenig dissoziierte komplexe Additionsverbindungen. Mit konz. Salpetersäure wird das Acetonäthylmercaptol-Mercurinitrat unter Aufbrausen oxydiert, und es fällt ein weisser voluminöser Niederschlag aus. — Mit Schwefelammonium gekocht, scheidet sich Zinnober aus.

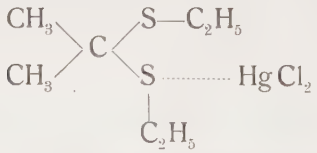
Zur Analyse löst man in konz. Salzsäure, verdünnt die Lösung mit dem vierfachen Volumen heissen Wassers und fällt das Quecksilber elektrolytisch. Der Schwefel wird nach *Carius* bestimmt.

Analyse
des Acetonäthylmercaptolmercurinitrats.

0,2329 gr Nitrat gaben 0,0970 gr Quecksilber
0,1910 gr „ „ 0,1795 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
Hg 41,64 %	40,96 %
S 12,91 %	13,14 %

Acetonäthylmercaptolmercurichlorid.



5 gr Mercaptol mit überschüssigem Mercurichlorid in wässriger Lösung geschüttelt, geben 4,8 gr eines weissen lockeren schaumigen Niederschlages. Das Mercurichloridsalz ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber ziemlich leicht in konz. Salzsäure, aus der es auf langsamen Wasserzusatz in kleinen weissen Blättchen ausfällt. Mit konz. Salpetersäure reagiert es erst bei längerem Erhitzen. Acetonäthylmercaptolmercurichlorid besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verflüchtigt sich bei hoher Temperatur auf dem Platinblech.

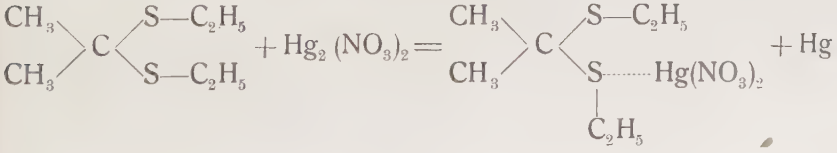
Das Quecksilber wurde aus salzsaurer Lösung auf elektrolytischem Wege bestimmt, das Chlor nach *Carius*.

Analyse
des Acetonäthylmercaptolmercurichlorids.

0,2007 gr Chlorid gaben 0,0940 gr Quecksilber
0,2308 gr „ „ 0,1485 gr Ag Cl

Gefunden	Berechnet
Hg 45,75 %	45,96 %
S 15,92 %	16,29 %

Wird Acetonäthylmercaptol mit Mercuronitratlösung behandelt, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab, der weisse Kristalle enthält. Kocht man dieses Gemisch mit Aceton, so lösen sich die weissen Kristalle, indem gleichzeitig das Volumen sich ausserordentlich verringert; aus der Lösung kristallisieren beim Erkalten farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 76°, die also mit dem Mercurinitrat identisch sind. Zurück bleibt ein Tropfen metallischen Quecksilbers. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:



Elektrolytische Oxydation in Mischungen von Eisessig und wässriger Salzsäure.

Elektrolyse 28.

4,5 cm^3 = 4,1 gr Mercaptol ($^1/_{40}$ Mol.) werden in 75 cm^3 Eisessig und 15 cm^3 konz. Salzsäure gelöst. Die Elektroden bestehen aus Platindrahtnetz und Platinstreifen. Die Anodenstromdichte beträgt 0.02 Amp./cm^2, die Strommenge entspricht der für die Bildung von Äthansulfonsäure berechneten, die Temperatur wird mittelst Eiskühlung auf 10° gehalten. Im Laufe der Elektrolyse verschwindet der unangenehme Geruch des Mercaptols. Die oxydierte Lösung wird mit Wasser ver-

dünnt und destilliert. Im Destillat kann mit Jod und Kalilauge Aceton nachgewiesen werden, auch ein Rest unveränderten Merkaptols geht mit den Wasserdämpfen über. Die rückständige Lösung wird auf dem Wasserbade zur Vertreibung der Salzsäure und des Eisessigs eingeengt; zurück bleibt ein stark saurer hygroskopischer Syrup, der mit Wasser aufgenommen und in der Hitze mit Bariumcarbonat neutralisiert wird. Nach dem Filtrieren wird die wässrige Lösung eingeengt und, um das in Wasser sehr leicht lösliche äthansulfonsaure Barium kristallinisch zu erhalten, mit Alkohol gefällt; man erhält so 9 gr äthansulfonsaures Barium statt der berechneten 9,77 gr.

Bariumbestimmung im äthansulfonsauren Barium.

$C_4 H_{10} O_6 S_2 Ba . 2H_2 O$

0,2500 gr Bariumsalz gaben 0,1502 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
Ba 35,35 %	35,09 %

Um die Verbindung noch sicherer zu identifizieren habe ich aus dem Bariumsalz, wie beim Äthylrhodanid, das Äthansulfamid dargestellt.

Schwefelbestimmung im Äthansulfamid (Pringsheim).

0,2600 gr Amid gaben 0,5535 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
S 29,25 %	29,38 %

Elektrolyse 29.

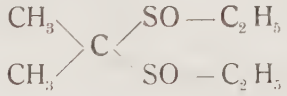
Wichtig ist der Apparat, in dem elektrolysiert wurde, da er später noch gute Dienste leisten wird. Mit Chlorwasserstoff gesättigter Eisessig ist immer noch ein schlechter Leiter und erwärmt sich deshalb während der Elektrolyse; um die Sättigung aufrecht zu erhalten, muss man fortwährend Salzsäuregas einleiten und von Aussen tüchtig kühlen. Da paraffinierte Korke trotz einer Schutzschicht von Asbest-Wasserglaskitt doch in der Salzsäure-Eisessigatmosphäre sehr rasch zerstört wurden, musste Ersatz gesucht werden. Dies gelang mir, nach nutzlosen Versuchen mit Vulkanfiber, indem ich aus Bim-

stein einen Stöpsel drehte, dessen Poren durch einen Wasserglasüberzug verstopft wurden. Der Stöpsel wird durch Einschleifen in eine Pulverflasche eingepasst; die Graphitstäbchen, der Platinstreifen und die Gaseinleitungs- und ableitungsröhren wurden mittelst eines Kittes aus Wasserglas und Asbestpulver in die möglichst genau passenden Bohrlöcher des Stopfens eingedichtet. —

In diesem Apparate werden 4,5 cm^3 Acetonmercaptol, gelöst in 90 cm^3 Eisessig, der vorher mit Salzsäuregas gesättigt war, oxydiert. Um das infolge der Hygroskopizität der Lösung etwa angezogene Wasser unschädlich zu machen, werden 10% Essigsäureanhydrid zugesetzt. Das Leitvermögen des Bades wird durch Einleiten von Salzsäuregas auf der ursprünglichen Höhe erhalten. Bei einer Anodenstromdichte von 0.044 Amp./cm^2 auf den zwei Graphitanoden werden statt der für die Bildung von Di-Äthylthionyl-2,2-propan berechneten 161 Amp.-Minuten 240 Amp.-Minuten eingeleitet.

Die Lösung wurde abdestilliert; es ging noch ein wenig Mercaptol über. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei 1 gr eines braunen Öles, vermischt mit wenig Äthansulfonsäure zurückblieb. Die Säure entstand im Verlauf der Elektrolyse durch Spuren von Wasser, die sich nicht vermeiden lassen. Das Öl ist das Di-Äthylthionyl-2,2-propan, das nach Ansammlung einer grösseren Menge durch Wiederholung des Versuchs durch wiederholte Vacuumdestillation gereinigt wird. Es geht unter 14 mm Druck bei 134° bis 135° als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, die einen unangenehm charakteristischen, von dem des Acetonäthylmercaptol durchaus verschiedenen Geruch besitzt. Das Di-Äthylthionyl-2,2-propan ist in Wasser wenig, in Säuren und in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es ist schwerer als Wasser (Mercaptol ist leichter), und brennt mit blauer Flamme. Mit Quecksilbersalzen konnten keine Additionsprodukte erhalten werden, hingegen gelang es in Chloroformlösung mit bromfreiem Bromwasserstoff ein Dibromid darzustellen, das freilich an der Luft rasch in seine Komponenten zerfällt und nicht in analysenreinem Zustand zu gewinnen war.

Die Dämpfe des Di-Äthylthionyl-2,2-propans wirken giftig, schon das Einatmen der Di-Äthylthionyl-2,2-propan enthaltenden Atmosphäre bewirkte Schlafsucht und Kopfschmerzen. Ein Tierversuch ergab lediglich heftige Giftwirkung, Brechreiz und innerliche Schleimhautreizung. Von schlafmachender Wirkung war bei innerlicher Gabe nichts zu konstatieren. Ich möchte der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel für ihre darauf bezüglichen Mitteilungen bestens danken.

Schwefelbestimmung im 

I. 0,2020 gr Substanz gaben 0,5308 gr $BaSO_4$
II. 0,2213 gr „ „ 0,5273 gr „

Gefunden	Berechnet
S I. 33,10 %	32,68 %
II. 32,74 %	

Die C und H Bestimmungen ergaben keine brauchbaren Resultate, da jedesmal während der mit Bleichromat durchgeführten Verbrennung Explosionen stattfanden, die ein schönes Schauspiel, ähnlich wie elektrische Induktionsfunken, boten.

Um zu beweisen, dass bei der Oxydation die Mercaptol-Molekel nicht auseinander gefallen war, und dass das Öl wirklich ein Sulfoxyd ist, wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. Reduktionsversuche des Di-Äthylthionyl-2,2-propans.

1 gr Substanz wird mit Zinn und Salzsäure am Rückflusskühler reduziert; man bemerkt fast sofort das Auftreten des Mercaptolgeruches. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und destilliert; es gingen einige Öltropfen über, die auf dem Destillate schwammen. Das wässrige Destillat wurde mit Mercurinitratlösung geschüttelt und schied dann fast die theoretische Menge des leicht zu erkennenden, bei 76° schmelzenden Acetonäthylmercaptolmercurinitrats aus.

2. Oxydationsversuch des Di-Äthylthionyl-2,2-propans.

1 gr Substanz wird in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bis zum Aufhören der Entfärbung oxydiert, die Lösung heiss filtriert und eingeengt. Nach längerem Stehen schieden sich 0,65 gr Sulfonal ab, (nach *Baumanns* Angaben sollten aus der dem angewandten Sulfoxyd entsprechenden Menge Acetonäthylmercaptol 0,73 gr erhalten werden) die, aus Äther kristallisiert, den Schmelzpunkt 125° aufweisen. —

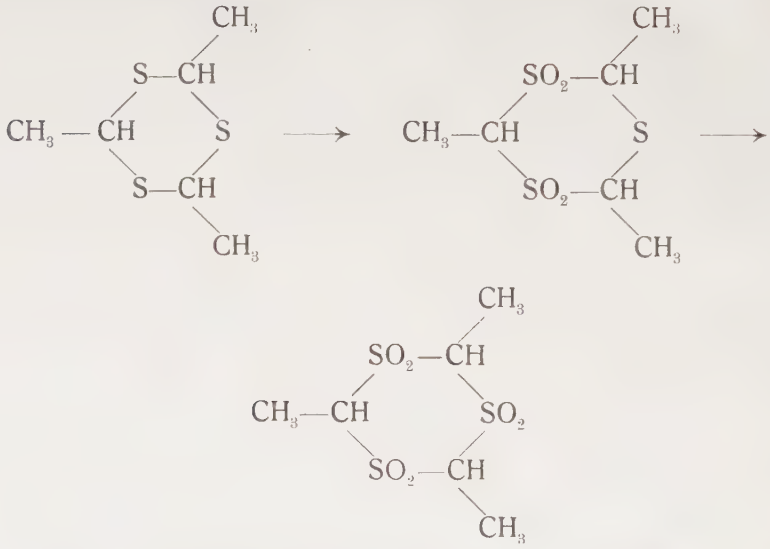
Elektrolytische Oxydationsversuche in schwefelsaurer Lösung ergaben nur Äthansulfonsäure in schlechter Ausbeute. Es sei noch erwähnt, dass Oxydationsversuche in Eisessig-Natriumacetat, in ammoniakalischer Lösung und in Eisessig-Bromwasserstoff keine brauchbaren Ergebnisse lieferten.

Ein Versuch, Sulfonal elektrolytisch zu Äthansulfonsäure zu oxydieren, blieb ebenfalls resultatlos; dies ist wichtig wegen der Erklärung der Bildung der Äthansulfonsäure.

Zum Schlusse möchte ich noch den *Farbwerken vorm. Fr. Bayer* in Elberfeld für die gütige Überlassung von 500 gr Mercaptol bestens danken.

IX. Elektrolytische Oxydation von β-Trithioacetaldehyd.

E. Baumann, E. Fromm und *E. Lomnitz*[1]) oxydierten β-Trithioacetaldehyd vom Schmelzpunkt 125° in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat und erhielten Trimethyltrimethylendisulfonsulfid und Trimethyltrimethylentrisulfon.

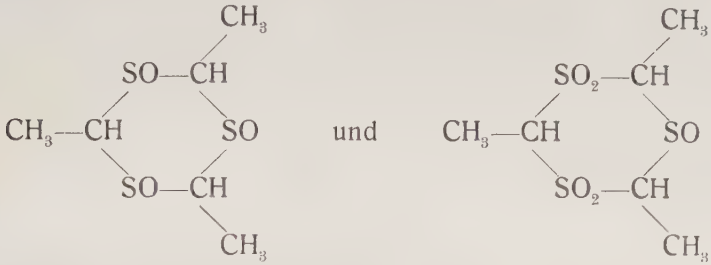


Das Trimethyltrimethylendisulfonsulfid besitzt den Schmelzpunkt 283°—284° und lässt sich aus Alkohol in langen weissen Nadeln kristallisieren; das Trimethyltrimethylentrisulfon bildet aus Alkohol oder Eisessig feine weisse Nadeln, die

[1]) Baumann, Fromm und Lomnitz. B. **22.** 2606. B. **26.** 2074 (1893) B. **27.** 1668. (1894).

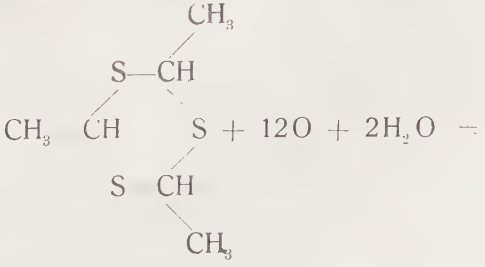
sich in Alkalien lösen und auf Säurezusatz unverändert wieder ausfallen. Im Schmelzpunktröhrchen sublimieren sie bei Temperaturen über 300°.

Weitere Oxydationsprodukte will *J. Guareschi*[1]) gefunden haben, nämlich das Trimethyltrimethylentrisulfoxyd und das Trimethyltrimethylendisulfonsulfoxyd.

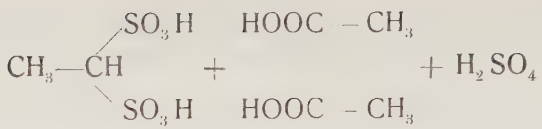


Auf die geringe Wahrscheinlichkeit der Existenz dieser Körper weist *E. Baumann*[2]) hin, da *Guareschi* nur unreinen Trithioacetalaldehyd vom Schmelzpunkt 40° statt 125° zu seinen Untersuchungen anwandte, und seine Oxydationsprodukte offenbar Gemische waren. Ein Trimethyltrimethylendisulfonsulfid erhielt *Guareschi* auch, gab aber dafür den Schmelzpunkt 225° – 233° an, während der richtige bei 283° bis 284° liegt. Endlich erzielte *Guareschi* bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Äthandisulfonsäure.

Die elektrolytische Oxydation verläuft analog der des Acetonäthylmercaptols, indem Trithioacetaldehyd bei Gegenwart von Wasser gespalten wird und nach folgender Gleichung Äthandisulfonsäure liefert:

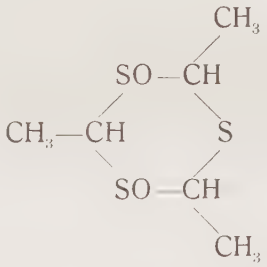


[1]) Guareschi. An. 222. 301.
[2]) E. Baumann. B. **26.** 2074. (1893).



Notwendig ist zur Erzielung guter Ausbeute ein Stromüberschuss.

Bei Wasserausschluss und an Graphitanoden verläuft die Oxydation nicht so energisch, sondern sie führt zu einem öligen Zwischenprodukt, das vielleicht das Trimethyltrimethylendisulfoxydsulfid darstellt.



Die Schwierigkeiten der Reinigung des Körpers sind aber sehr gross, und ausserdem kann man wegen der Schwerlöslichkeit des Trithioacetaldehyds in jeder Portion nur kleine Mengen verarbeiten, so dass mir bis jetzt eine sichere Identifizierung des Stoffes noch nicht gelungen ist.

Wird Trithioacetaldehyd nach *Hinsberg*[1]) mit der für Trimethyltrimethylentrisulfoxyd berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung oxydiert, so tritt neben Äthandisulfonsäure auch dieses ölige Zwischenprodukt auf, nur nicht in so guter Ausbeute wie auf elektrolytischem Wege.

Elektrolytische Oxydation in wasserhaltiger Lösung.

Elektrolyse 30.

Trithioacetaldehyd ist in kaltem Eisessig sehr wenig löslich, besonders wenn man noch eine wässrige Säure zusetzen muss. Deshalb kommt jeweilen nur 1 gr in Anwendung.

[1]) Hinsberg. B. **41.** 2836. (1908); B. **43.** 289. (1910).

1 gr Trithioacetaldehyd, gelöst in 100 cm^3 Eisessig und 25 cm^3 konz. Salzsäure, wird am Platindrahtnetz oxydiert. Die Anodenstromdichte beträgt 0.03 Amp./cm^2; für die Bildung von Äthandisulfonsäure nach obiger Gleichung sind 214.5 Amp.-Minuten berechnet, angewandt wurden 360 Amp.-Minuten.

Nach der Elektrolyse wurde die Lösung mit Wasser gefällt; sie gab dann keine Kristalle von Trithioacetaldehyd mehr, auch beim Destillieren ging nichts mehr davon über. Die zurückbleibende Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Cl-Reaktion eingedampft; in einer Probe liess sich das Vorhandensein von Schwefelsäure nachweisen, die nach obiger Gleichung zu erwarten ist. Der stark saure kristallinische Syrup wurde schliesslich mit Bariumcarbonat neutralisiert, die erhaltene Salzlösung eingeengt, und mit Alkohol versetzt: sie ergab eine Ausbeute von 1,7 gr äthandisulfonsaurem Barium, statt der berechneten 2,1 gr.

Elektrolytische Oxydation bei Wasserausschluss.

Elektrolyse 31.

In dem beim Acetonäthylmercaptol beschriebenen Apparate wird 1 gr Trithioacetaldehyd mit der für die Bildung des Trimethyltrimethylentrisulfons berechneten Strommenge oxydiert. Als Lösungsmittel dient Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist und während der Elektrolyse durch andauerndes Einleiten von Chlorwasserstoffgas im Sättigungszustand erhalten wird.

Die oxydierte Lösung wird im Vacuum abdestilliert, wobei ein braunes Öl zurückbleibt, aus dem wenige Nadeln vom Schmelzpunkt 280° auskristallisieren; diese Nadeln sind offenbar verunreinigtes Trimethyltrimethylendisulfonsulfid. Da das Öl infolge des Vorhandenseins von Äthandisulfonsäure sauer reagierte, wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, und dann mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherauszugs wurde der Destillation im Vacuum unterworfen, wobei unter 11 mm

Druck bei 108°—110° eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch überging. Ist die Temperatur des Ölbades zu hoch, so tritt unter plötzlichem Aufschäumen und profuser Entwicklung von Schwefeldioxyd Zersetzung ein. Im zugeschmolzenen Röhrchen färbt sich das erhaltene Produkt erst nach einigen Stunden wieder braun, an der Luft dagegen sehr rasch. In einer Kältemischung aus Kohlendioxydschnee und Aceton bei ca. —90° erstarrt es nicht.

Das Öl ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; beim Schütteln mit den Lösungen von Mercurinitrat, Mercurichlorid und Bleiacetat scheint es Salze zu bilden, wobei aber Verwechslungen mit Niederschlägen aus noch beigemengtem Trithioacetaldehyd nicht ausgeschlossen sind.

Es gelang weder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine glatte Bildung eines der bekannten Sulfone noch durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure die Bildung von Trithioacetaldehyd nachzuweisen. Überhaupt scheint es fraglich, ob ein reines einheitliches Produkt vorliegt, denn die Analysenzahlen gaben schwankende Werte für Schwefel.

X. Elektrolytische Oxydation von Phenyläthylsulfid.

Vom Phenyläthylsulfid ausgehend hat *E. O. Beckmann*[1]) durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme das Phenyläthylsulfon dargestellt. Es stand nun zu erwarten, dass bei der elektrolytischen Oxydation das bisher unbekannte Phenyläthylsulfoxyd erhalten würde.

$$C_6H_5 - SO - C_2H_5$$

Dies ist aber nicht der Fall; weder bei Gegenwart, noch bei Ausschluss von Wasser gelang es, das gesuchte Sulfoxyd zu isolieren.

Nach *Th. P. Hilditch*[2]) findet bei der Entwicklung von HCl auf Sulfoxyde eine intramolekulare Umlagerung statt, die bei aliphatischen Sulfoxyden etwa so zu formulieren wäre:

$$R-CH_2-SO-R+HCl=R-CH_2-\underset{\displaystyle HO\quad Cl}{S}-R$$

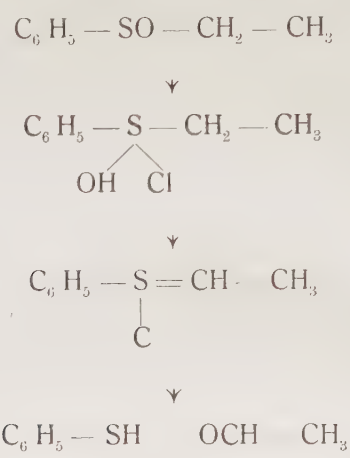
$$R-CH_2-\underset{\displaystyle HO\quad Cl}{S}-R \rightarrow R-CH=\underset{\displaystyle Cl}{S}\quad R+H_2O$$

$$R-CH=\underset{\displaystyle Cl}{S}-R+H_2O \rightarrow R-CHO+HS.R+HCl.$$

Das Produkt ist demgemäss eine Spaltung in Mercaptan und Aldehyd: der Aldehyd kann nur aus einem Kohlenwasserstoffrest entstehen, der in Bindung mit der SO-Gruppe ursprünglich eine CH_2-Gruppe enthielt. Von dieser Anschauung ausgehend ist nun folgendes zu erwarten; vorausgesetzt, dass

[1]) Beckmann. B. **11.** 1688. (1878) und J. pr. **17.** 457.
[2]) Hilditch. B. **44.** 3583. (1911).

als erstes Produkt Phenyläthylsulfoxyd entstände, so würde dieses nach folgendem Schema reagieren:



und in Phenylmercaptan und Acetaldehyd zerfallen: diese Produkte ihrerseits aber müssten bei weiterer Oxydation sehr leicht zu Benzolsulfonsäure bezw. Essigsäure oxydiert werden.

Tatsächlich konnte ich als einziges Produkt in salzsaurer Lösung Benzolsulfonsäure nachweisen.

In schwefelsaurer Lösung tritt Zerstörung der Molekel ein.

Das Sulfid wurde nach *K. Auwers* und *C. Beger*[1]) dargestellt und vom hartnäckig anhaftenden Thiophenol durch Schütteln mit Bleiacetat befreit.

Elektrolytische Oxydation bei Wasserausschluss.

Elektrolyse 32.

3 gr Phenyläthylsulfid, gelöst in 70 cm^3 mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Eisessig, werden im gleichen Apparate wie bei Acetonäthylmercaptol mit der für die Bildung von Benzolsulfonsäure und Essigsäure berechneten Strommenge oxydiert. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs und Eindampfen der mit

[1]) Auwers und Beger. B. **27.** 1733. (1894.)

Wasser vermischten Lösung blieb ein stark saurer Syrup zurück, der mit Bariumcarbonat neutralisiert wurde und beim Einengen und Fällen mit Alkohol 3,2 gr benzolsulfonsaures Barium, statt der berechneten 5,1 gr lieferte.

Bariumbestimmung im $(C_6H_5.SO_3)_2Ba.H_2O$

0,1890 gr Ba-Salz gaben 0,0946 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
Ba 29,45 %	29,25 %

Dass tatsächlich benzolsulfonsaures Barium und nicht etwa das ähnlich aussehende äthansulfonsaure Barium vorlag, liess sich leicht beweisen, indem durch Kalischmelze im Reagenzglas Phenol erzeugt wurde, das durch die empfindliche Reaktion mit Bromwasser bequem nachzuweisen war.

Phenyläthylsulfid in wasserhaltiger Lösung oxydiert, ergab eine ebenso gute Ausbeute an Benzolsulfonsäure wie bei Wasserausschluss.

XI. Elektrolytische Oxydation von Phenyldisulfid.

Ph. Sjöstedt hat durch die elektrolytische Oxydation von Benzyldisulfid $C_7H_7 - S_2 - C_7H_7$ das Benzyldisulfoxyd erhalten.[1]) Ich habe im Anschluss daran das Phenyldisulfid $C_6H_5 - S - S - C_6H_5$ der elektrolytischen Oxydation unterworfen, aber mit einem durchaus verschiedenen Ergebnis.

Oxydiert man nämlich elektrolytisch bei Gegenwart von Salzsäure und Wasser in essigsaurer Lösung, so bildet sich als einziges Oxydationsprodukt die Benzolsulfonsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5-S \\ | \\ C_6H_5-S \end{matrix} + 5O + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5-SO_3H \\ \\ C_6H_5-SO_3H \end{matrix}$$

Dies ist insofern nicht überraschend, als Phenyldisulfid auch auf rein chemischem Wege von *R. Schiller* und *R. Otto*[2]) durch die Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser zu Benzolsulfonsäure oxydiert worden ist. Ob dabei als primäres Produkt Phenyldisulfoxyd entsteht, lässt sich für die elektrolytischen Versuche nicht entscheiden, denn irgend ein Zwischenprodukt der Reaktion war nicht isolierbar.

Schliesst man aber das Wasser vollkommen aus und arbeitet in mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig, so bleibt das Phenyldisulfid unverändert.

Elektrolytische Oxydation in Mischungen von Eisessig und konz. Salzsäure.

Elektrolyse 33.

Die Benzolsulfonsäure entsteht nur, wenn mindestens die für ihre Bildung berechnete Strommenge angewandt wird. Die

[1]) Ph. Sjöstedt. Diss. Basel 1911, S. 26; Fr. Fichter und Ph. Sjöstedt. B. **43.** 3427 (1910).

[2]) Schiller und Otto. B. **9.** 1638. (1876).

an den Schwefel gebundenen Phenylreste scheinen der Oxydation und der Chlorierung auf elektrolytischem Wege grossen Widerstand entgegenzusetzen.

2,7 gr Phenyldisulfid ($^1/_{80}$ Mol.) vom Schmelzpunkt 60° werden in 100 cm^3 Eisessig und 15 cm^3 konz. Salzsäure gelöst. Anode und Kathode bestehen aus Platin, ein Diaphragma ist entbehrlich; die Temperatur muss auf 40°—50° gehalten werden, weil sonst das Phenyldisulfid auskristallisiert. Die Anodenstromdichte betrug 0.04 Amp./cm^2. Gleich von Beginn der Elektrolyse an tritt eine schwache Chlorentwicklung auf. Ist die für die Bildung von Benzolsulfonsäure berechnete Strommenge (10 Farad auf 218 gr Phenyldisulfid) eingeleitet, so verdünnt man mit Wasser und destilliert, um nicht oxydiertes Sulfid mit den Wasserdämpfen überzutreiben. Der Rest der Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur völligen Vertreibung der Salzsäure eingedampft; es bleibt ein stark saurer Syrup zurück, der mit Bariumcarbonat neutralisiert wird und nach dem Filtrieren und Eindampfen 5,6 gr benzolsulfonsaures Barium liefert. Die Ausbeute beträgt also 96,4% (ber. 5,81 gr $[C_6H_5 - SO_3]_2$ Ba. H_2O). Zur Kristallisation wird die konzentrierte wässrige Lösung des Bariumsalzes allmählich mit Alkohol versetzt.

Bariumbestimmung im benzolsulfonsauren Barium.

0,1702 gr Ba-Salz gaben 0,0845 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet
Ba 29,22 %	29,26 %

Elektrolytische Oxydation bei Wasserausschluss.

Elektrolyse 34.

Von der Ansicht ausgehend, dass nur die Gegenwart von Wasser die Reaktion beim vorigen Versuch in eine falsche Richtung gelenkt habe, versuchte ich nun bei Wasserausschluss zu arbeiten in dem Apparate, wie er beim Acetonäthylmercaptol beschrieben wurde.

Da diese Elektrolyse unter Anwendung der für die Bildung von Phenyldisulfoxyd berechneten Strommenge überhaupt kein Oxydationsprodukt lieferte, und die Verarbeitung der erhaltenen Lösung wie bisher geschah, ist eine Beschreibung nicht nötig.

Vita.

Ich, Walter Wenk von Basel, wurde am 15. Januar 1885 in Basel geboren, als Sohn des Emil Wenk, Direktor der chemischen Fabrik Schweizerhall, und dessen verstorbener Ehefrau Anna geb. Thommen. Nach Absolvierung der hiesigen Primarschule und des hiesigen Gymnasiums bestand ich im Frühjahr 1905 die Maturitätsprüfung. Seit dieser Zeit widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel, mit Ausnahme des Wintersemesters 1908—1909, in dem ich an der Universität Berlin studierte. Seit Sommersemester 1909 arbeitete ich in der elektrochemischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren:

In Basel: Fr. Fichter, R. Nietski, Hagenbach-Bischoff †, H. Rupe, C. Schmidt, A. Hagenbach, C. Nienhaus †, H. Preiswerk, H. Zickendraht.

In Berlin: E. Fischer, O. Diels, Pschorr, Börnstein.

Allen diesen Herren sei für ihre vielen Bemühungen mein herzlicher Dank ausgesprochen.